



Mise au point d'un spectromètre à l'échelle nanoscopique et son application.

Quang Nguyen

► To cite this version:

Quang Nguyen. Mise au point d'un spectromètre à l'échelle nanoscopique et son application.. Optique [physics.optics]. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT: . pastel-00004206

HAL Id: pastel-00004206

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00004206>

Submitted on 22 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LPICM

Laboratoire de Physiques des Interfaces et
des Couches Minces - UMR 7647 du
CNRS - Ecole Polytechnique

HORIBA Jobin Yvon – Division Raman

231, rue de Lille
59650 Villeneuve d'Ascq

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Polytechnique

spécialité : Physique

par

Quang NGUYEN

**Mise au point d'un spectromètre Raman fonctionnant à l'échelle
nanométrique et son application à la caractérisation de
nanostructures**

soutenue le 17 juillet 2008 devant le jury composé de

Bernard DREVILLON	Président
Marc LAMY DE LA CHAPELLE	Rapporteur
François BERTIN	Rapporteur
Frédérique DE FORNEL	
Michel LECLERCQ	
Razvigor OSSIKOVSKI	

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement le Professeur Bernard Drévillon, Directeur du Laboratoire des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de Ecole Polytechnique, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire dès ma 3^{ème} année à l'X. Je le remercie également de m'avoir proposé cette thèse CIFRE qui fut une grande opportunité pour moi.

Je tiens à remercier M. Michel Mariton, Directeur général de HORIBA Jobin Yvon pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant le déroulement d'une bonne partie des travaux sur le sujet au sein de son entreprise. Ce fut une occasion exceptionnelle pour moi de découvrir le monde de la recherche industrielle.

Je tiens à remercier également l'association ANRT qui a financé une partie de ma thèse.

Je suis très reconnaissant à MM. Marc Lamy de la Chapelle et François Bertin d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier Razvigor Ossikovski, le responsable direct de ma thèse, pour sa grande disponibilité et son aide permanente pendant toutes ces années. Sans son encouragement, ma thèse n'aurait sûrement pas abouti. Merci de m'avoir aidé, soutenu et fait confiance.

Je voudrais remercier Joachim Schreiber, ingénieur R&D de HORIBA Jobin Yvon, qui m'a accompagné pendant une grande partie de la thèse. Merci de m'avoir tant appris, autant guidé et soutenu, comme un vrai ami...

Je remercie mes collègues de l'équipe nano-Raman, Gennaro Picardi, Alex Frigoux, Marc Chaigneau avec qui j'ai travaillé étroitement sur la même manip pendant ces années. Leur expérience, leur sympathie, m'ont considérablement aidé. Je les remercie également pour la fastidieuse correction du manuscrit.

Je tiens à remercier toute l'équipe de HORIBA Jobin Yvon qui m'a accueilli et m'a permis de travailler dans une ambiance très conviviale, notamment le directeur de la Division Raman, M. Hans-Jürgen Reich, le directeur de l'équipe R&D, M. Michel

Leclerq, Bernard Roussel, Emmanuelle Froigneux, Myriam Moreau, ... J'adresse également mes remerciements à tous mes autres collègues de la société à Villeneuve d'Ascq.

J'ai eu l'occasion de passer une formation fructueuse à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Je remercie notamment le Professeur Serge Lefrant et Guy Louarn pour m'avoir accueilli et tant appris au sein de leur laboratoire. Merci à Guy pour avoir été si disponible pendant toute la durée de mon séjour. Je remercie également David Albertini pour l'initiation à l'AFM.

Je tiens à remercier l'équipe champ proche de Troyes, les Professeurs Renaud Bachelot et Marc Lamy de la Chapelle pour nous avoir fait visiter leurs équipements, partagé leur expérience et donné des conseils précieux. Mes remerciements vont également à Fouad Maroun et à Jacques Peretti du laboratoire PMC de l'X qui m'ont aidé dans mes premiers pas dans le champ proche. Je remercie également le Professeur Alexei Sokolov, de l'Akron University, pour ses conseils et les discussions fructueuses que j'ai eues.

Je suis très reconnaissant à Enric Garcia-Caurel et à Antonello de Martino pour leurs aide et disponibilité constantes pendant toutes ces années.

Mes pensées vont également à tous les doctorants du LPICM avec qui j'ai travaillé dans une ambiance très conviviale et décontractée : Thien Hai Dao, Bicher Hadj Ibrahim, Van Diep Bui, Sami Ben Hatit, Yassine Djeridane, Razvan Negru, Nans Pham, Tran Thuat Nguyen, Thu Trang Nguyen, Makrina Anastasiadou, Oumkelthoum Moustapha, Ning Ning, Roelene Botha, Laurent Eude, Manoharan Gowtham, ...

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux autres membres du laboratoire pour leur accueil, en particulier à Laurence et à Chantal, pour tous ce qu'elles ont fait sur le plan administratif et comptable.

Sans la disponibilité et l'intervention efficace du groupe de Mécanique, en particulier Frédéric Farci et de Cyril Jadaud, le bon déroulement des travaux de la thèse aurait été mis en difficulté.

Alors que j'étais encore au Vietnam, une personne m'a guidé et aidé sans faille : c'était le Professeur Truong Nguyen Tran que je voudrais remercier aujourd'hui. Il est le père spirituel de tous les étudiants Vietnamiens à Polytechnique.

Enfin, je remercie profondément ma femme pour tout le soutien qu'elle m'a apporté pendant ces quatre années, années qui ont vu la naissance de notre plus grand bonheur, Franck. Je voudrais remercier ma famille, loin au Vietnam, et en particulier ma mère, pour leur aide constante.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE 1. LES BASES	12
I. DIFFUSION RAMAN	14
A. Effet Raman.....	14
B. Approche classique	15
C. Approche quantique	19
II. CHAMP PROCHE OPTIQUE	21
A. Limite de diffraction.....	21
B. Champ proche optique.....	22
C. Microscopie à champ proche optique à ouverture (NSOM)	24
D. Microscopie à champ proche optique sans ouverture (A-NSOM)	27
III. DIFFUSION RAMAN EXALTEE DE SURFACE	28
A. Théorie électromagnétique de l'effet SERS.....	29
1) Théorie des plasmons	29
2) Exaltation du champ électromagnétique.....	32
B. Effet chimique.....	34
IV. "TIP-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY"	34
A. Effet TERS.....	35
B. Comparaison entre les techniques TERS et NSOM-Raman.....	38
C. Les calculs théoriques de l'effet TERS.....	40
D. Les résultats expérimentaux TERS.....	42
V. THEORIE DE RAMAN POLARISE	49
VI. CONCLUSION.....	52
CHAPITRE 2. DEVELOPPEMENT DE L'INSTRUMENTATION NANO-RAMAN	53
I. MICROSCOPIE A SONDE LOCALE.....	55
A. Microscopie à effet tunnel.....	57
1) Principe physique du microscope STM.....	57
2) Fonctionnement du microscope STM.....	58
B. Microscopie à force d'atomique (AFM).....	60
1) Principe du microscope AFM.....	60

2)	Forces atomiques et modes de fonctionnement du microscope AFM	60
II.	SPECTROMETRE RAMAN	62
III.	DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL (AFM/STM-RAMAN)	64
A.	<i>Le choix de la configuration</i>	64
B.	<i>Description de l'AFM/STM XE-100</i>	66
C.	<i>Description du spectromètre Raman Labram 800 :</i>	68
D.	<i>Modification de la tête AFM et réalisation du couplage opto-mécanique</i>	69
E.	<i>Le couplage opto - mécanique</i>	72
F.	<i>Alignement du faisceau laser sur la pointe</i>	75
1)	Alignement préliminaire.....	75
2)	Alignement précis :	76
G.	<i>Logiciel d'acquisition</i>	78
H.	<i>Préparation des pointes AFM et STM</i>	80
1)	Métallisation des pointes AFM.....	81
2)	Fabrication des pointes STM.....	83
IV.	CONCLUSION.....	86
CHAPITRE 3. LES EXPERIENCES EN CHAMP PROCHE		87
I.	MESURES AFM / STM – TERS.....	90
A.	<i>La relation entre le contraste mesuré et l'amplification</i>	90
B.	<i>Echantillon CdS caractérisé en AFM-TERS</i>	94
C.	<i>Echantillon de colorant BCB caractérisé en AFM-TERS</i>	98
D.	<i>Echantillon de silicium cristallin caractérisé en AFM-TERS</i>	100
E.	<i>Echantillon de colorant BCB caractérisé en STM-TERS</i>	104
F.	<i>Comparaison entre les modes AFM - TERS et STM - TERS</i>	106
II.	OPTIMISATION DU CONTRASTE	108
A.	<i>Raman polarisé en configuration oblique</i>	108
B.	<i>Motivation pour l'optimisation du contraste</i>	112
C.	<i>Partie expérimentale</i>	113
D.	<i>Minimisation du champ lointain à l'aide de l'analyseur</i>	114
E.	<i>Optimisation à l'aide de l'azimut de l'échantillon</i>	116
F.	<i>Discussion des résultats</i>	120
III.	MODELE PHENOMENOLOGIQUE DE LA POINTE	120
A.	<i>Modèle de l'exaltation de la pointe</i>	121
B.	<i>Partie expérimentale</i>	125
C.	<i>Résultats expérimentaux</i>	125

D.	<i>Discussion du modèle.....</i>	129
IV.	CONCLUSION.....	131
 CHAPITRE 4. CARACTERISATION DE CONTRAINTES DANS LE SILICIUM PAR		
MICRO-RAMAN POLARISE EN RETRODIFFUSION OBLIQUE		134
I.	INTRODUCTION	137
II.	THEORIE ET METHODOLOGIE.....	141
A.	<i>La mesure de contraintes dans le silicium par spectroscopie Raman</i>	<i>141</i>
B.	<i>Modélisation de l'ouverture numérique de l'objectif.....</i>	<i>144</i>
C.	<i>Méthodologie de détermination du tenseur des contraintes:</i>	<i>147</i>
III.	PARTIE EXPERIMENTALE	149
IV.	RESULTATS ET DISCUSSION	150
A.	<i>Effet de l'ouverture numérique finie de l'objectif.....</i>	<i>151</i>
B.	<i>Sensibilité et précision de la méthode.....</i>	<i>155</i>
C.	<i>Analyse des contraintes dans la structure Si / SiGe.....</i>	<i>161</i>
V.	EXTENSION DE LA METHODE AU CAS DU RAMAN CONVENTIONNEL	165
VI.	CONCLUSION.....	169
 CONCLUSION GENERALE		170
 PERSPECTIVES.....		174
A.	<i>Cartographie STM - TERS sur des nanotubes de carbone.....</i>	<i>174</i>
B.	<i>TERS à pointe STM en mode "shear force".....</i>	<i>175</i>
C.	<i>Spectroscopie Raman polarimétrique.....</i>	<i>175</i>
D.	<i>Amélioration instrumentale : stabilité, motorisation, logiciel.</i>	<i>177</i>
 ANNEXES.....		178
 LISTE DES REFERENCES		185

Introduction

Depuis quelques années, l'étude des nanostructures a pris un essor remarquable, tant du point de vue théorique que sur le plan des applications, actuelles et potentielles. La miniaturisation des structures, allant jusqu'à l'échelle atomique, met en évidence des propriétés uniques des matériaux qui se retrouvent à la base d'applications industrielles innovantes, tout en requérant des outils d'élaboration et de caractérisation nouveaux. Ainsi, la caractérisation précise et fiable de structures à l'échelle nanométrique représente un besoin important des nanotechnologies actuelles. Dans ce contexte, la société HORIBA Jobin Yvon, producteur mondial d'instrumentation scientifique et, en particulier, de spectromètres Raman, a initié une coopération étroite avec le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de Ecole Polytechnique, sur un projet de conception, réalisation et validation d'un spectromètre Raman capable de caractériser des nanostructures (appelée aussi spectromètre Raman en champ proche ou nano-Raman). Il s'agit d'une convention CIFRE dont j'ai bénéficié.

Le phénomène de diffusion inélastique de la lumière, découvert par C. V. Raman en 1928, est largement utilisé pour la caractérisation de matériaux dans plusieurs domaines grâce à la richesse de l'information (physique, chimique, ...) fournie, de même qu'à sa simplicité et facilité de mise en oeuvre. La spectroscopie Raman conventionnelle est cependant limitée par le phénomène de la diffraction de la lumière, qui ne permet pas de dépasser une résolution spatiale de l'ordre de la longueur d'onde utilisée, typiquement de quelques centaines de nanomètres.

D'autre part, à la différence de la diffusion Rayleigh, la diffusion Raman est un phénomène inélastique et, de ce fait, elle « souffre » d'une faible section efficace: seul 1 photon diffusé sur 10^7 est un photon Raman. Cependant, l'utilisation de la spectroscopie Raman à la caractérisation de nanostructures (sous forme de monocouches atomiques, le plus souvent) a pris un grand essor depuis la fin des années quatre-vingts grâce à la combinaison instrumentale de celle-ci avec le phénomène d'excitation d'oscillations collectives d'électrons à la surface de certains

métaux nobles, oscillations appelées communément plasmons de surface. Le couplage entre ces plasmons et l'onde électromagnétique se produit quand la surface métallique est composée de plusieurs structures nanométriques ou bien, possède une rugosité appropriée. Des molécules déposées sur de telles surfaces voient l'intensité de la diffusion Raman augmentée de plusieurs ordres de grandeur, ce qui fait de la spectroscopie Raman exaltée de surface (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* ou SERS, en anglais) un outil puissant de caractérisation de nanostructures sur des surfaces. Comme on le verra par la suite, le phénomène SERS résulte du confinement des plasmons autour des nanostructures favorisant leur exaltation par le laser Raman à travers l'effet d'amplification (exaltation par champ local). Les nanostructures, de la taille de quelques dizaines de nanomètres, se situent nettement au-delà de la limite de diffraction du rayonnement d'excitation. Cependant, l'exaltation du champ local par de telles nanostructures est assez inhomogène et dépend de plusieurs facteurs (taille, orientation, couplage, ...) difficilement contrôlables. Les efforts pour mieux contrôler et optimiser la technique SERS se poursuivent sans relâche afin d'en faire un outil de nano-caractérisation standard et efficace.

L'idée de combiner l'effet SERS avec un microscope à sonde locale (le plus souvent, microscope à force atomique, *Atomic Force Microscopy* ou AFM) afin de dépasser la limite de diffraction et, par la même, d'aboutir à un spectromètre Raman en champ proche, cristallise au début des années 2000. Au lieu d'utiliser une surface nanostructurée ou rugueuse comme en SERS « conventionnel », il s'agit ici d'implémenter une sonde unique à pointe métallique nanométrique (rayon de courbure de quelques dizaines de nm) pour exalter des plasmons et générer un signal Raman champ proche détectable. Cette sonde est contrôlée en trois dimensions par un microscope à sonde locale sans ou avec ouverture (*Scanning Probe Microscopy* ou SPM) et rend possible l'acquisition simultanée de la cartographie de surface et de l'intensité Raman champ proche. L'avantage de cette technique, appelée « *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* » ou TERS, par rapport au SERS conventionnel est la possibilité de contrôler spatialement la position de l'exaltation SERS (l'excitation des plasmons se produit uniquement dans le voisinage immédiat de la pointe) résultant par la même dans une augmentation de la résolution spatiale (car le signal provient de la

zone en proximité immédiate de la pointe, de dimension de quelques dizaines de nanomètres). En effet, la sonde SPM balaie la surface de l'échantillon illuminé par le faisceau Raman et exalte la diffusion Raman au niveau local, diffusion communément appelée « Raman champ proche » ou signal TERS. En parallèle, la sonde fournit le signal topographique de la surface, tout comme en microscopie à sonde locale « conventionnelle ».

La technique TERS a été développée récemment par nombre d'équipes et a montré des résultats assez prometteurs. Les difficultés de cette technique résident essentiellement dans l'efficacité et la reproductibilité de la fabrication des sondes. L'exaltation des plasmons de surface dépend du matériau, de la taille, de la forme et de la morphologie de surface de la pointe. Comme le signal Raman champ proche provient d'un volume sondé extrêmement faible, l'exaltation provoquée par la pointe doit être suffisamment importante pour qu'une discrimination du signal champ proche de celui généré par le reste du faisceau d'excitation (communément appelé « champ lointain ») devienne possible expérimentalement.

Les applications potentielles d'un spectromètre Raman en champ proche (ou nano-Raman) sont nombreuses. Du côté de la recherche scientifique (académique ou industrielle), le signal Raman champ proche fournit des informations précieuses sur les nanostructures : composition chimique du matériau, qualité cristalline, ... Du côté de la R&D industrielle, le développement d'une instrumentation nano-Raman viable favoriserait indirectement l'affirmation ou l'apparition de nouvelles activités autour des applications des nanostructures et de la caractérisation des semiconducteurs à l'échelle nanométrique (industrie microélectronique).

Le but de cette thèse a donc été de développer un spectromètre Raman en champ proche, à base de sonde locale sans ouverture, capable de fournir des spectres Raman spatialement résolus au-delà de la limite de diffraction.

La thèse est organisée comme suit. Le premier chapitre est dédié à une brève introduction aux théories utilisés dans tous les ces travaux présentés dans les chapitres suivants: la diffusion Raman, la microscopie en champ proche optique, la diffusion Raman exaltée de surface, le TERS, la spectroscopie Raman polarisée.

Le deuxième chapitre commence par une introduction à la technique des microscopies à sonde locale (modes AFM et STM, *Scanning Tunneling Microscopy* ou microscopie à effet tunnel), puis à l'étude instrumentale des diverses configurations TERS possibles, suivie de la description de la mise au point de l'instrument proprement dit, le spectromètre nano-Raman sans ouverture en rétrodiffusion oblique. Dans un premier temps, nous avons couplé optiquement un microscope à force atomique XE-100 de la société PSIA avec un spectromètre à haute résolution HR800 de HORIBA Jobin Yvon. L'instrument résultant utilise des pointes AFM commerciales en silicium ou en nitrure de silicium recouvertes par évaporation de métaux nobles afin d'exalter le champ proche. Dans un deuxième temps, nous avons ajouté un module STM permettant d'utiliser des pointes en fil d'or, gravées par un procédé électrochimique.

Les spectres Raman en champ proche obtenus avec sonde métallisée (pointe AFM) ou métallique (pointe STM) sur plusieurs échantillons sont présentés et commentés dans le chapitre trois. Dans le chapitre quatre, nous présentons les propriétés de polarisation de la diffusion Raman en champ lointain et proposons un modèle phénoménologique décrivant les propriétés de polarisation du champ proche. Le modèle proposé se trouve en accord avec des mesures effectuées aussi bien en mode AFM – TERS que STM - TERS.

Dans le chapitre cinq, nous abordons une application industrielle de grande actualité de la spectroscopie Raman : la caractérisation de contraintes mécaniques dans des structures semiconductrices à base de silicium. En effet, dans la configuration de rétrodiffusion oblique, nous avons la possibilité d'observer expérimentalement tous les trois modes optiques des phonons du silicium (TO_1 , TO_2 et LO) alors que deux d'entre eux (TO_1 et TO_2) sont « interdits » dans la configuration « confocale » (à rétrodiffusion normale) des spectromètres Raman conventionnels. A la base de cette configuration expérimentale originale, nous proposons une méthodologie de détermination complète du tenseur des contraintes dans une structure à base de semiconducteurs cubiques (Si, Ge, ...). La méthode a été validée sur des structures semiconductrices « réelles » (à contraintes connues) et pourrait trouver une application généralisée.

Enfin, nous concluons la thèse en résumant les résultats importants du travail accompli, de même que les perspectives associées. Sur le plan de celles-ci, il s'agit essentiellement d'améliorations instrumentales envisageables sur notre appareil, de la démonstration des capacités cartographiques de l'instrument et de nouvelles applications polarimétriques de la spectroscopie Raman (en champ proche ou lointain) devant aboutir à une extension de la méthode de caractérisation des contraintes dans les semiconducteurs.

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont donné lieu aux publications suivantes

1. Q. Nguyen, R. Ossikovski, J. Schreiber, Contrast enhancement on crystalline silicon in polarized reflection mode tip-enhanced Raman spectroscopy, *Opt. Commun.* **274**, 231 (2007)
2. R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi, A simple model for the polarization effects in tip-enhanced Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* **75**, 045412 (2007)
3. G. Picardi, Q. Nguyen, J. Schreiber, R. Ossikovski, Comparative study of atomic force mode and tunnelling mode tip-enhanced Raman spectroscopy, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **40**, 197 (2007)
4. G. Picardi, Q. Nguyen, R. Ossikovski, J. Schreiber, Polarization properties of oblique - incidence scanning tunnelling microscopy - tip enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* **61**, 1301 (2007)
5. R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi, J. Schreiber, P. Morin, Theory and experiment of large numerical aperture objective Raman microscopy: application to the stress tensor determination in strained cubic materials, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 661 (2008)
6. R. Ossikovski, Q. Nguyen, G. Picardi, J. Schreiber, Determining the stress tensor in strained semiconductor structures by using polarized micro-Raman spectroscopy in oblique backscattering configuration, *J. Appl. Phys.* **103**, 093525 (2008)

Chapitre 1. Les bases

SOMMAIRE

CHAPITRE 1. LES BASES	12
I. DIFFUSION RAMAN	14
A. Effet Raman.....	14
B. Approche classique	15
C. Approche quantique	19
II. CHAMP PROCHE OPTIQUE	21
A. Limite de diffraction.....	21
B. Champ proche optique.....	22
C. Microscopie à champ proche optique à ouverture (NSOM)	24
D. Microscopie à champ proche optique sans ouverture (A-NSOM)	27
III. DIFFUSION RAMAN EXALTEE DE SURFACE	28
A. Théorie électromagnétique de l'effet SERS.....	29
1) Théorie des plasmons	29
2) Exaltation du champ électromagnétique.....	32
B. Effet chimique.....	34
IV. "TIP-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY"	34
A. Effet TERS.....	35
B. Comparaison entre les techniques TERS et NSOM-Raman.....	38
C. Les calculs théoriques de l'effet TERS.....	40
D. Les résultats expérimentaux TERS.....	42
V. THEORIE DE RAMAN POLARISE	49
VI. CONCLUSION.....	52

Comme mentionné dans l'introduction, la combinaison instrumentale de deux techniques de caractérisation, la spectroscopie Raman et la microscopie à sonde locale, permet d'acquérir simultanément des informations chimiques, structurales et topographiques à l'échelle du nanomètre. Nous dédions ce chapitre à une brève introduction à ces techniques, de même qu'aux théories sous-jacentes. La diffusion Raman, découverte par Raman en 1928 (prix Nobel de physique de 1930), est le phénomène physique à la base de toutes les expériences présentées dans cette thèse. L'optique du champ proche et son instrument pionnier, le microscope à sonde locale (*Scanning Probe Microscopy* ou SPM), mis en œuvre dans les années quatre-vingts et permettant de dépasser la limite de diffraction de la microscopie « conventionnelle », sera présentée dans la seconde partie. En sondant localement le matériau, le SPM collecte cependant un signal d'une très faible intensité. Pour une application Raman, l'utilisation du phénomène de la diffusion Raman exaltée de surface (SERS) permettant d'augmenter la section efficace de la diffusion Raman et, de ce fait, d'augmenter l'intensité collectée, s'avère absolument nécessaire et la théorie de celui-ci sera également présentée. La combinaison de l'optique du champ proche avec le phénomène SERS donnant naissance à la technique dite du TERS sera présentée par la suite. Enfin, nous exposerons les principes de base de la spectroscopie Raman polarisée qui sera appliquée par la suite dans les études d'échantillons cristallins (à base de silicium) discutées dans le chapitre quatre.

I. Diffusion Raman

A. Effet Raman

Lorsqu'on irradie un matériau d'une lumière monochromatique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière ayant pénétré le matériau est réémise, au lieu d'être simplement transmise ou absorbée. Le processus de réémission est appelé « diffusion » et la lumière réémise est appelée « lumière diffusée » (Figure 1-1). La diffusion de la lumière est le résultat de l'interaction, élastique ou inélastique, entre les molécules (ou la structure atomique) du matériau et la lumière incidente. La majorité de cette

diffusion se fait de manière élastique (diffusion de Rayleigh) et, donc, la lumière diffusée possède la même fréquence ν_0 que la lumière incidente. En langage quantique, un atome absorbe un photon de fréquence ν_0 et réémet un autre photon à la même fréquence ν_0 . Cependant, une très faible proportion (1 sur 10^7) de la lumière diffusée possède des fréquences différentes de ν_0 . Cette diffusion inélastique, prédite par Smekal en 1923¹, fut observée pour la première fois par l'Indien Raman² dans les liquides et, indépendamment, par les Russes Landsberg et Mandelstamm dans les cristaux, et porte le nom du premier (« effet Raman » ou « diffusion Raman »). L'intensité de cette lumière diffusée, considérée en fonction de sa fréquence (ou nombre d'ondes), constitue le spectre Raman du matériau.

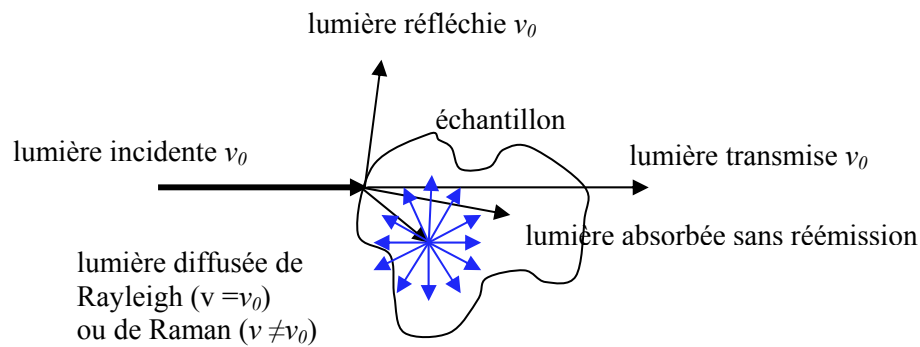


Figure 1-1 : Représentation schématique des diffusions Rayleigh et Raman.

B. Approche classique

Une description classique de champ électromagnétique peut être utilisée pour décrire plusieurs aspects de la diffusion Raman. Il s'agit de considérer « la réaction » d'une molécule (ou, par extension, d'une structure atomique) soumise à l'excitation d'une onde plane monochromatique de fréquence ν_0 et de l'amplitude \vec{E}_0 ,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Equation 1-1

Le rôle du champ électrique de l'onde est de polariser la distribution électronique de la molécule. Le moment dipolaire moléculaire $\vec{\mu}_{\text{induit}}$ induit par le

champ électrique d'excitation à un point donné dépend linéairement de ce champ (pour des champs de faible intensité), de sorte que l'on peut écrire

$$\vec{\mu}_{induit} = \overline{\overline{\alpha}} \cdot \vec{E} \quad \text{Equation 1-2}$$

où $\overline{\overline{\alpha}}$ est le tenseur de polarisabilité moléculaire. Comme \vec{E} et $\vec{\mu}_{induit}$ sont des vecteurs tridimensionnels, $\overline{\overline{\alpha}}$ est un tenseur 3×3 caractérisant la molécule, dont la forme concrète dépend du référentiel choisi et de la symétrie moléculaire.

D'autre part, les vibrations de la molécule sont caractérisées par des modes vibrationnels normaux, ou modes propres, de fréquences ν_k , $k = 1 \dots N$. Le nombre de modes N dépend du nombre des atomes dans la molécule, ainsi que de la symétrie moléculaire. Les coordonnées normales correspondantes \vec{Q}_k sont les déplacements par rapport à la position d'équilibre du mode de vibration k . Sous l'hypothèse de faibles déplacements, le mouvement est de nature harmonique,

$$\vec{Q}_k = \vec{Q}_k^0 \cdot \cos(2\pi\nu_k t) \quad \text{Equation 1-3}$$

où \vec{Q}_k^0 et ν_k sont l'amplitude et la fréquence du mode k .

Par ailleurs, pour des vibrations de faibles amplitudes, le tenseur de polarisabilité $\overline{\overline{\alpha}}$ peut être développé au premier ordre par rapport aux coordonnées normales,

$$\overline{\overline{\alpha}} = \overline{\overline{\alpha}}_0 + \sum_{k=1}^N \left(\frac{d\overline{\overline{\alpha}}}{d\vec{Q}_k} \right)_0 \cdot \vec{Q}_k \quad \text{Equation 1-4}$$

En substituant les équations 1-1, 1-3 et 1-4 dans l'équation 1-2, on obtient l'expression suivante :

$$\vec{\mu}_{induit} = \left(\overline{\overline{\alpha}}_0 + \sum_{k=1}^N \left(\frac{d\overline{\overline{\alpha}}}{d\vec{Q}_k} \right)_0 \cdot \vec{Q}_k^0 \cdot \cos(2\pi\nu_k t) \right) \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$$

=

$$\bar{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k=1}^N \left(\frac{d\bar{\alpha}}{d\bar{Q}_k} \right)_0 \cdot (\bar{Q}_k^0 \cdot \vec{E}_0) \cdot [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_k)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_k)t)]$$

Equation 1-5

En conséquence, la lumière diffusée, proportionnelle au dipôle induit, est générée par trois termes de fréquences différentes :

- Le premier terme en $\cos(2\pi\nu_0 t)$ correspond à la diffusion élastique (de Rayleigh) où la fréquence diffusée est égale à la fréquence incidente.
- Les deux termes suivants sont à l'origine de deux rayonnements de nature inélastique (diffusion Raman) de fréquences $(\nu_0 - \nu_k)$ et $(\nu_0 + \nu_k)$ correspondent aux raies Stokes et anti-Stokes, respectivement.

Ainsi, nous trouvons que les fréquences des raies Stokes et anti-Stokes diffèrent de celle de la lumière incidente d'une valeur ν_k égale à la fréquence du mode vibrationnel propre de la molécule. Autrement dit, chaque mode de vibration autorisé implique une raie Stokes et une raie anti-Stokes dont les positions en fréquence sont symétriques par rapport à ν_0 . En termes d'énergie, la différence d'énergie du photon diffusé par rapport au photon incident correspond au quantum d'énergie du mode vibrationnel k , $h\nu_k$. L'interaction lumière - matière dans le processus de diffusion Raman peut alors être expliquée en termes de création (raie Stokes) ou annihilation (raie anti-Stokes) d'un quantum de mode vibrationnel (un phonon).

Il est à noter que tous les modes de vibration ne donnent pas lieu à un effet Raman. La règle de sélection stipule que seuls les modes vibrationnels qui peuvent modifier la polarisabilité de la molécule sont actifs (ou « autorisés »), c.-à-d, pour

$$\left(\frac{d\bar{\alpha}}{d\bar{Q}_k} \right)_0 \neq 0 \text{ dans l'expression (1-4).}$$

On représente généralement un spectre Raman en traçant l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en fréquence entre la lumière diffusée et la lumière d'excitation. On calcule le nombre d'ondes, ou le décalage en fréquence Raman, par

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{incident}} - \frac{1}{\lambda_{diffusé}} \quad \text{Equation 1-6}$$

où $\lambda_{incident}$ et $\lambda_{diffusé}$ sont respectivement, les longueurs d'onde de la lumière incidente et diffusée, exprimées en cm et $\bar{\nu}$ est le nombre d'ondes de la différence (proportionnel à l'énergie du photon), exprimé en cm^{-1} .

A titre d'illustration, la Figure 1-2 représente le spectre Raman du CCl_4 sur lequel on identifie aisément les raies Stokes et anti-Stokes, symétriquement situées de part et d'autre de la raie de la diffusion élastique (Rayleigh). Les raies Raman sont bien moins intenses (d'un facteur de l'ordre de 10^7) que la raie Rayleigh. Dans la pratique, afin de pouvoir observer les raies Raman, il faut utiliser un filtre de coupure pour réduire l'intensité de la raie Rayleigh.

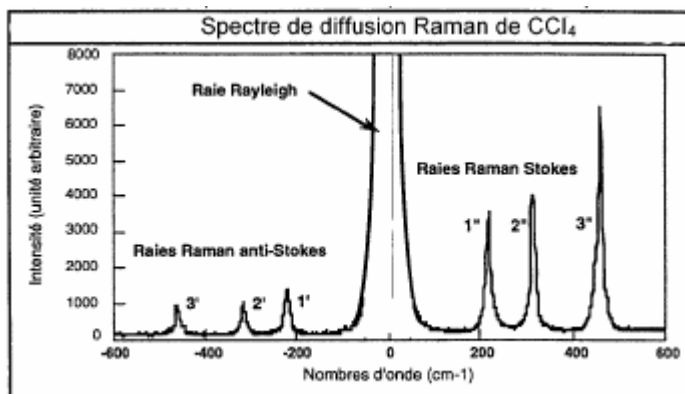


Figure 1-2 : Spectre de CCl_4 représentant des raies Raman de type Stokes et anti-Stokes, de même que la raie de la diffusion élastique (Rayleigh). Les raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques en fréquence par rapport à la raie Rayleigh, et ont une intensité bien plus faible.

C. Approche quantique

L'approche classique, bien qu'elle nous renseigne sur l'apparition et la position des raies Raman, ne nous apprend rien sur les intensités de celles-ci. Une approche quantique simplifiée (plus exactement, semi-classique) peut expliquer davantage les mécanismes de l'effet Raman dans le sens où elle permet de relier les fréquences et les intensités à la structure électronique et vibrationnelle de la molécule.

Supposons que l'énergie de la lumière d'excitation est plus petite que celle du premier état électronique excité, noté 1, de la molécule (régime du Raman « normal ») et notons par 0 l'état électronique initial. Les modes de vibration moléculaire engendrent des états vibrationnels discrets qui se trouvent « au dessus » de l'état 0 (Figure 1-3). Lorsqu'une molécule est irradiée par un photon incident d'énergie $h\nu_0$, elle est excitée sur un état virtuel situé entre les deux états électroniques 0 et 1. L'excitation de la molécule sur l'état virtuel est possible grâce au principe d'incertitude « temps – énergie ». Le temps de vie de l'état virtuel est inférieur à 10^{-14} s.

La plupart des molécules excitées retombent dans l'état électronique initial 0 en émettant un photon diffusé de même énergie que le photon incident : c'est le processus de la diffusion Rayleigh. Une plus petite partie de molécules excitées retombe à un état vibrationnel situé au dessus de l'état initial 0, cf. Figure 1-3 (b), en émettant un photon diffusé dont l'énergie est $h(\nu_0 - \nu_k)$. La différence des énergies du photon diffusé et du photon incident est égale à l'énergie du mode de vibration moléculaire. Les raies spectrales résultant de cette diffusion sont les raies Stokes.

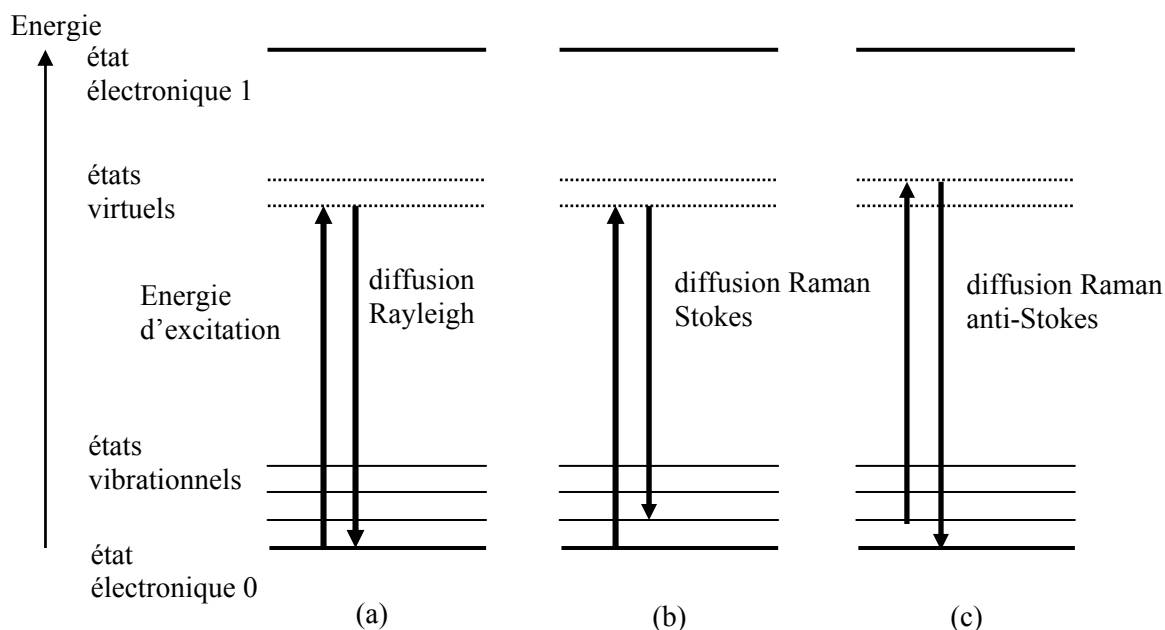


Figure 1-3 : Schémas des diffusions Rayleigh (a), Raman Stokes (b) et Raman anti-Stokes (c).

Certaines molécules peuvent se trouver initialement dans un état vibrationnel. Lorsqu'elles sont excitées par un photon incident à un état virtuel et puis retombent à l'état fondamental 0, un photon diffusé d'énergie $h(\nu_0 + \nu_k)$ est émis. Cette émission correspond aux raies anti-Stokes, cf. Figure 1-3 (c). La différence de fréquence des raies anti-Stokes par rapport à la fréquence d'excitation est égale, au signe près, à celle des raies Stokes : les deux groupes de raies sont symétriques par rapport à la raie Rayleigh, comme on le voit sur la Figure 1-2. En revanche, comme le nombre des molécules se trouvant initialement dans un état vibrationnel est inférieur à celui des molécules se trouvant à l'état fondamental 0 en raison de la distribution statistique de Boltzmann, l'intensité des raies anti-Stokes est plus faible que celle des raies Stokes. De plus, les intensités des deux groupes de raies dépendent de la température d'une façon prévisible, ce qui a permis la validation expérimentale de la théorie quantique de l'effet Raman dans les années trente.

Notons que, lorsque l'énergie de l'excitation est proche ou égale à celle d'un des états électroniques de la molécule, on se retrouve dans le régime de la diffusion

Raman « résonante ». Dans ces conditions, l'intensité de la diffusion Raman peut augmenter d'un facteur $10^2 - 10^3$. Une description purement quantique (faisant appel à l'électrodynamique quantique) est nécessaire pour décrire proprement ce phénomène (voir, par exemple, réf. [3]). Dans nos travaux, nous n'avons exploité que l'effet Raman dit « normal ».

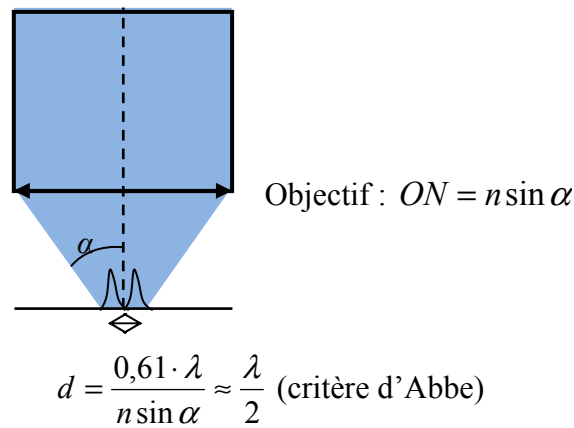
II. Champ proche optique

A. Limite de diffraction

Les spectromètres Raman utilisent généralement un microscope optique pour focaliser le laser d'excitation sur une zone spécifique de l'échantillon. La résolution spatiale de la spectroscopie Raman conventionnelle est donc entièrement déterminée par la résolution du microscope utilisé. Depuis sa création par Z. Jansen à la fin du 16^{ème} siècle, la microscopie optique est devenue un outil de caractérisation essentiel en sciences des matériaux, chimie, biologie, médecine, ainsi que dans plusieurs domaines techniques. Cependant, des restrictions fondamentales limitent la résolution de la microscopie optique. En effet, du fait de sa nature ondulatoire, la lumière est soumise au phénomène de la diffraction en se propageant au travers des éléments optiques de l'instrument. A la fin du 19^{ème} siècle l'opticien allemand E. Abbe et, indépendamment, le physicien britannique Lord Rayleigh ont introduit le critère de diffraction appelé « critère d'Abbe » (ou « de Rayleigh ») donnant la séparation minimale entre deux objets d que l'on peut distinguer à l'aide d'un objectif de microscope,

$$d = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2} \quad \text{Equation 1-7}$$

Dans 1-7, λ est la longueur d'onde de la lumière, n est l'indice de réfraction du milieu et α est le demi-angle d'ouverture de l'objectif utilisé (Figure 1-4).



Fig

ure 1-4 : La limite de diffraction – critère d'Abbe

Le produit " $n \sin \alpha$ " est appelé « ouverture numérique » (ON) de l'objectif. L'ON est, au mieux, légèrement supérieure à un quand un milieu liquide de fort indice de réfraction (le plus souvent, de l'huile) est introduit entre l'objectif et l'objet. Il est également possible de travailler avec une lumière de faible longueur d'onde pour augmenter la résolution du système optique. En règle générale, la meilleure résolution spatiale limitée par la diffraction de la lumière est de l'ordre de $0,5 \lambda$ (avec λ étant de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ pour la lumière visible).

Afin de d'améliorer la résolution spatiale de la spectroscopie Raman, il faudra donc recourir à des techniques autres que la microscopie optique conventionnelle.

B. Champ proche optique

Une façon de franchir la limite de diffraction a été avancée pour la première fois par E. H. Synge en 1928⁴ qui a proposé de balayer la surface étudiée à une très courte distance à l'aide d'un écran métallique comportant un trou de diamètre d plus petit que la longueur d'onde λ du rayonnement (Figure 1-5a). Une source de lumière de longueur d'onde λ illumine l'écran et forme à la sortie du trou une source lumineuse secondaire spatialement confinée à la taille du trou d . Seul le volume situé juste en dessous du trou est irradié par des ondes évanescentes. Ces ondes, non progressives, sont indétectables par les méthodes traditionnelles de la microscopie

évoquée plus haut. Elles comportent des informations relatives aux hautes fréquences spatiales de l'objet (donc, aux détails les plus fins de celui-ci) et restent confinées près de la surface. L'approche consiste donc à éclairer la surface d'un objet par des ondes évanescentes qui, par diffraction sur l'objet, vont générer des ondes progressives détectables à des distances macroscopiques.

La résolution spatiale dépend uniquement de la taille d du trou et de sa distance de la surface. Bien évidemment, les contraintes techniques de l'époque (liées à la fabrication du trou, au positionnement précis de l'écran,...) ont fait vite oublier cette idée, en avance sur son temps.

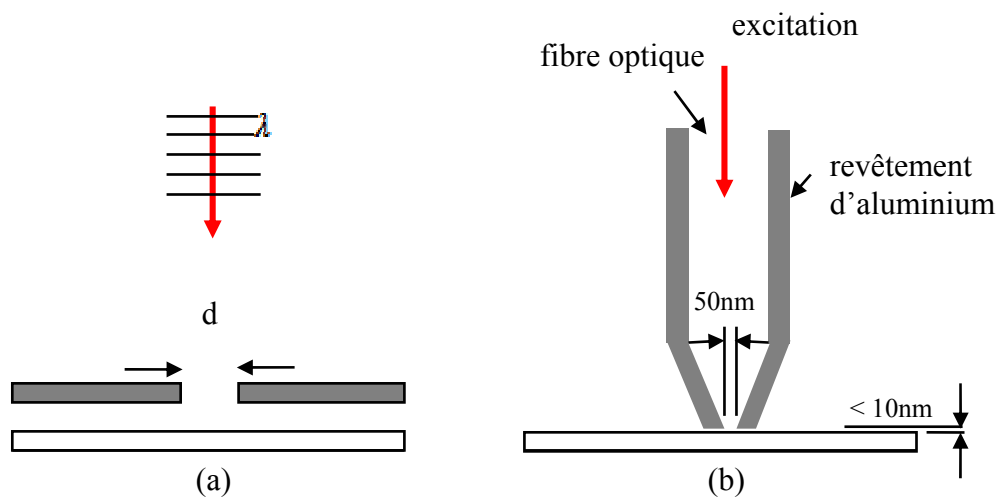


Figure 1-5 : a) Schéma de principe du concept de Synge. b) Schéma de principe du montage proposé par Betzig.

L'idée de source lumineuse locale de taille plus petite que la longueur d'onde imaginée par Synge a été mise en pratique pour la première fois par Ash et Nicholls en 1972 dans le domaine des micro-ondes ($\lambda = 3 \text{ cm}$)⁵, obtenant ainsi une résolution de $\lambda / 60$. Il faudra attendre l'année 1984, postérieure à l'invention de l'AFM et du STM, de même que la maîtrise complète des techniques de contrôle de nano-déplacements à l'aide de cristaux piézoélectriques, pour voir la première réalisation expérimentale d'un *microscope optique à champ proche* (*Near-field Optical Scanning Microscopy* ou NSOM) grâce à Pohl⁶, suivie de celle de Lewis⁷. Pohl a utilisé un cristal de quartz

taillé en pointe et métallisé sur toute sa surface. L'ouverture est créée en écrasant la pointe sur une surface plane pour enlever le film métallique à son bout. Au début des années quatre-vingt-dix, Betzig a proposé l'utilisation d'une fibre optique étirée et métallisée, combinée à la régulation de la distance pointe-échantillon par détection des forces de cisaillement (« *shear force* »)⁸. Le dispositif construit à l'époque a permis d'atteindre la meilleure résolution observée jusqu'à ce jour en NSOM : $\lambda / 43$. Aujourd'hui, l'utilisation de fibres optiques est une pratique généralisée dans les instruments NSOM à ouverture.

D'autres types de sondes, notamment celles couramment utilisées dans un AFM ou STM, peuvent être également utilisées dans une configuration NSOM. De par la spécificité de la sonde, une telle configuration NSOM est dite « sans ouverture » ou A-NSOM (*Aperturless Near-field Scanning Microscopy*). Les deux configurations, à ouverture et sans ouverture, sont détaillées dans les paragraphes suivants.

C. Microscopie à champ proche optique à ouverture (NSOM)

Depuis son invention, le NSOM représente toujours un sujet de recherche actif, car il ouvre la voie à la caractérisation optique de structures nanométriques. Nous ne donnerons ici qu'une brève description des points essentiels de la technique NSOM dans le seul but de comparer cette approche avec celle utilisée dans notre instrument, basé sur la technique A-NSOM. Des résumés détaillant le développement de l'instrumentation NSOM peuvent être trouvés dans plusieurs références^{9,10,11,12,13,14,15,16}.

La Figure 1-6 montre une représentation schématique d'un microscope à champ proche optique à ouverture utilisant une fibre optique en mode illumination¹⁷.

L'élément essentiel d'un appareil NSOM est, bien évidemment, la sonde optique à ouverture inférieure à la longueur d'onde. Il est à noter que, jusqu'à présent, la technique de fabrication de ce type de sondes est difficile à maîtriser : plusieurs procédés coexistent, avec des reproductibilités d'élaboration assez variables.

Les sondes sont généralement fabriquées à partir de fibres optiques commercialement disponibles. La fibre est d'abord effilée, afin de créer une extrémité conique pointue, le plus souvent par l'une des deux méthodes suivantes : l'attaque chimique¹⁸ ou l'étirement à chaud¹⁹.

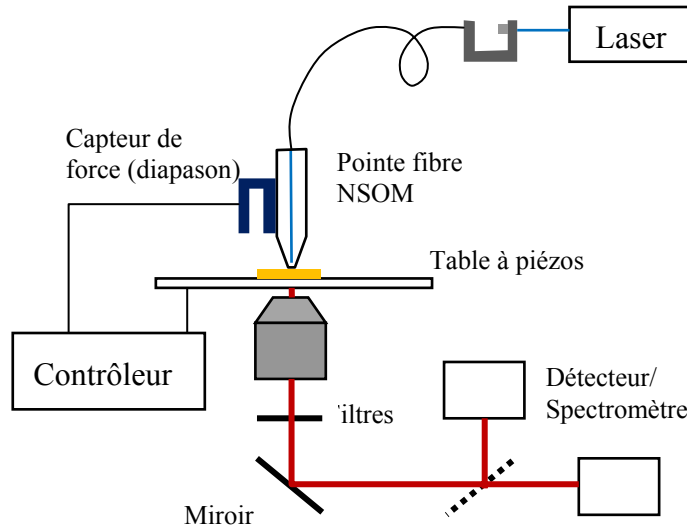


Figure 1-6: Schéma de principe d'un NSOM, d'après la réf. [25].

L'étape suivante, la métallisation, consiste à déposer un revêtement opaque sur la pointe effilée. Le plus souvent, la fibre est métallisée par évaporation thermique sous vide. Celle-ci est inclinée suivant un angle d'environ 75° par rapport à la direction d'évaporation et tournée autour de son axe par un moteur pas à pas²⁰. L'ouverture se fait par ombrage durant l'évaporation. La forme et la taille de l'ouverture formée par cette méthode ne sont contrôlées qu'approximativement.

D'autres méthodes plus reproductibles, chez lesquelles l'ouverture est créée après une métallisation complète de la fibre, sont la lithographie²¹, l'électrolyse solide²² ou l'utilisation de faisceau ionique focalisé²³. Une méthode plasma permettant de métalliser la pointe par pulvérisation et d'ouvrir une extrémité par micro-étincelle a été mise en œuvre récemment²⁴.

L'épaisseur de la couche métallisée doit être supérieure à la profondeur de pénétration de la lumière dans le métal utilisé pour garantir une bonne opacité. L'aluminium est le métal le plus souvent utilisé grâce à sa faible profondeur de

pénétration (environ 7 nm dans le visible). Le diamètre de la fibre métallisée est donc supérieur à deux fois cette limite, soit ~ 20 nm (comme la profondeur de pénétration est l'épaisseur pour laquelle l'intensité diminue d'un facteur e , dans la pratique il faut métalliser bien plus que 7 nm). La résolution spatiale du système est dégradée par l'épaisseur du métal à l'extrémité de la pointe.

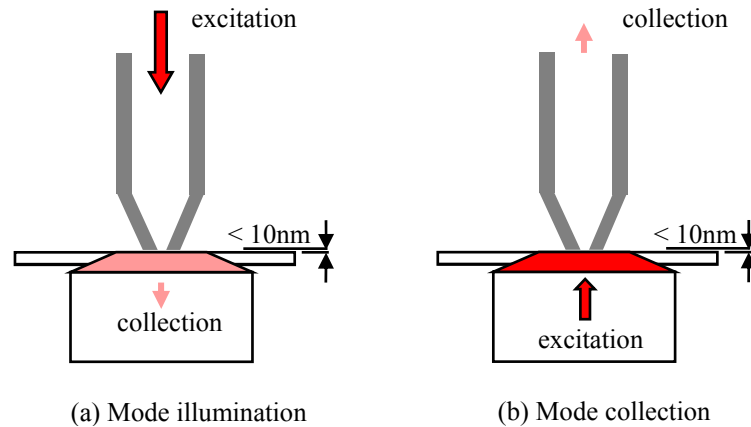


Figure 1-7 : Différentes configurations de NSOM : (a) Mode illumination ; (b) Mode collection

La pointe NSOM est attachée, dans la réalisation la plus fréquente, à un diapason et fonctionne en mode « *shear force* »^{25,26} basé sur la détection et l'asservissement des forces de cisaillement présentes entre l'extrémité de la pointe et la surface caractérisée. Dans ce mode, le bout de la sonde oscille dans le plan horizontal à une distance constante (quelques nanomètres) au-dessus de l'échantillon. Ainsi, la sonde peut servir d'une source sub-longueur d'onde (en complète analogie avec l'idée d'un trou proposée par Synge) : c'est ce qu'on appelle le « mode illumination » (Figure 1-6 et Figure 1-7a). Une source laser est injectée par l'autre bout de la pointe (la fibre optique) et le signal généré par l'échantillon est collecté par un système optique indépendant fonctionnant généralement en transmission (Figure 1-7a). La sonde peut également servir de détecteur sub-longueur d'onde en « mode collection » (Figure 1-7b). La résolution spatiale d'un NSOM est déterminée par les dimensions de l'ouverture à l'extrémité de la pointe et atteint environ 100 nm.

L'augmentation de la résolution spatiale, rendue possible grâce aux instruments de caractérisation optique de type NSOM, a suscité de nombreuses applications. Des informations chimiques et structurales peuvent être ainsi obtenues à l'échelle du nanomètre à l'aide de la détection des signaux d'absorption, de phase ou de fluorescence^{27,28}.

Le couplage du NSOM avec la spectroscopie Raman apparaît presque naturellement. La première combinaison expérimentale réussie d'un spectromètre Raman avec un NSOM, appelée le NSOM-Raman, a été effectuée par le groupe de Hallen en 1995²⁹. Le spectre Raman champ proche du KTiOPO_4 , de même qu'une première image en Raman champ proche, ont été obtenus.

Etant donné la faible section efficace de la diffusion Raman et la limitation d'intensité intrinsèque aux pointes NSOM³⁰ (les transmissions typiques sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} pour une ouverture de 50 nm ; l'intensité lumineuse en sortie d'ouverture en mode illumination est comprise entre 0,1 et 10 nW), l'intensité du signal Raman champ proche est extrêmement faible. Ce problème rend la technique difficilement utilisable pour la plupart des applications Raman. Concrètement, le rapport signal sur bruit est intrinsèquement faible ce qui rend le temps d'intégration d'un spectre Raman ou, de plus forte raison, d'une image Raman champ proche, souvent rédhibitoire.

D. Microscopie à champ proche optique sans ouverture (A-NSOM)

Dans le but d'augmenter la résolution spatiale, jusqu'ici limitée en première approximation par la dimension de l'ouverture de la sonde (~ 100 nm), l'idée d'utiliser une pointe d'un matériau massif (métallique ou diélectrique) c.-à-d., sans ouverture, a été avancée par Inoué et Kawata³¹ en 1993 et, en parallèle, par Boccara³² et Wickramasinghe³³. En effet, une nanoparticule, positionnée idéalement à l'extrémité de la pointe, peut jouer le rôle de nano-sonde diffusante en convertissant par diffraction les ondes évanescentes en ondes progressives (radiatives).

Dans la première expérience réalisée³¹, des ondes évanescentes sont générées par réflexion totale à la surface d'un prisme. Ces ondes contiennent des informations

locales, mais ne sont pas radiatives et sont donc confinées à la surface. Une pointe métallique est alors utilisée pour convertir ce champ évanescent localisé à la surface du prisme en ondes progressives, détectables à l'aide d'un objectif placé dans le « champ lointain » ; cf. Figure 1-8 (b). La pointe vibre verticalement, ce qui permet de collecter uniquement le signal provenant du champ proche grâce à une détection synchrone (« *lock-in* »), synchronisée avec la vibration.

La résolution latérale de l'A-NSOM peut être inférieure à 100 nm^{34} .

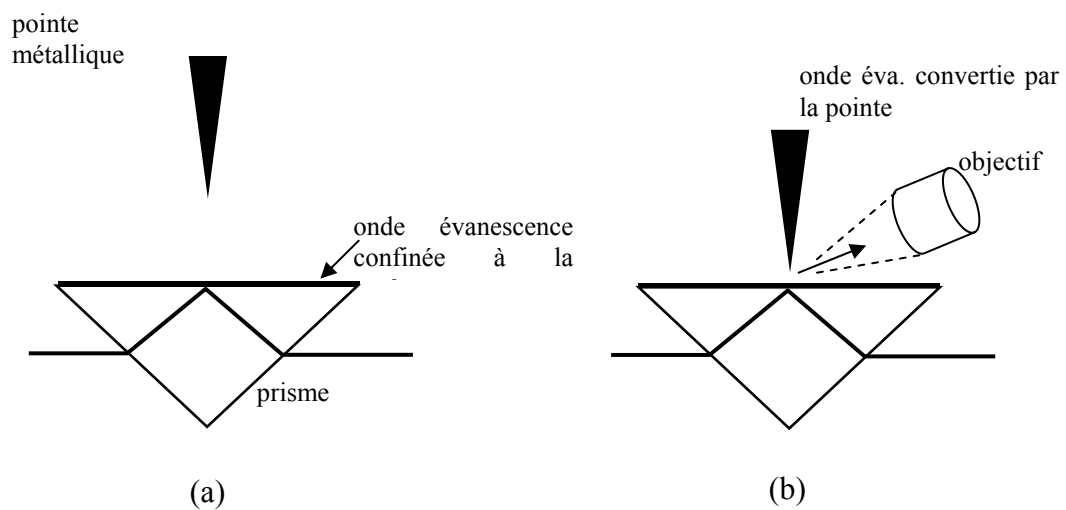


Figure 1-8 : a) Une onde évanescente est excitée et confinée à la surface ; b) L'onde évanescente est convertie en onde progressive par la pointe³¹

III. Diffusion Raman exaltée de surface

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la diffusion Raman est un processus de très faible probabilité d'interaction : seulement 1 photon diffusé sur 10^7 environ fait partie de la diffusion Raman. La section efficace Raman est de l'ordre de $10^{-30} \text{ cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$, à comparer à $10^{-16} \text{ cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ pour la fluorescence ou $10^{-20} \text{ cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ pour l'absorption infrarouge. Malgré le fait que le NSOM a bien montré sa capacité de dépasser la limite de diffraction, il est moins évident de le combiner avec un spectromètre Raman à cause de la faible intensité collectée. Il nous faut donc absolument tirer profit de tous les mécanismes permettant d'amplifier le signal Raman.

L'effet SERS ("*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*" ou « diffusion Raman exaltée de surface ») découvert en 1974 par Fleischmann.³⁵, a montré une amplification de l'ordre de 10^5 à 10^6 de la diffusion Raman sur des molécules de pyridine adsorbées sur une surface d'argent rugueux. En 1977, Van Duyne³⁶ et Creighton³⁷ ont démontré qu'une simple augmentation du nombre de centres de diffusion due à la rugosité de la surface ne suffit pas pour expliquer une telle exaltation du signal et ont supposé l'existence d'une exaltation intrinsèque de la section d'efficace des molécules. La recherche sur l'effet SERS s'est accélérée rapidement dans les années qui ont suivi. Vers 1985, l'origine du phénomène d'exaltation a été quasiment complètement identifiée avec les deux mécanismes suivants^{38,39} : l'amplification électromagnétique et l'amplification chimique.

A. Théorie électromagnétique de l'effet SERS

L'amplification électromagnétique, due à l'excitation de plasmons de surface localisés au voisinage d'une nanostructure métallique, est à l'origine de la plupart des effets SERS observés. Le prochain paragraphe introduit la notion de plasmons de surface.

1) Théorie des plasmons

Dans le cadre du modèle des électrons libres, les électrons de conduction du métal se comportent comme un gaz dans lequel peuvent se propager des ondes longitudinales. Ce gaz est appelé « plasma » dans le modèle classique de Drude. La quantification de ces oscillations collectives est appelée plasmon de volume, dont le

quantum d'énergie a pour expression $\hbar\omega_{pV} = \hbar\sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0}}$, avec

$$\omega_{pV} = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0}}$$

Equation 1-8

où N est la densité électronique, e et m_0 sont la charge et la masse de l'électron respectivement, ϵ_0 est la permittivité du vide et ω_{pV} est la fréquence des modes d'oscillation propres des électrons ou la « fréquence plasmon ».

Ritchie⁴⁰ a prédit en 1957 l'existence d'ondes électromagnétiques susceptibles de se propager parallèlement à une surface métallique dans laquelle des plasmons sont confinés. Ce sont Kretschmann, Raether⁴¹ et Otto⁴² qui ont réussi pour la première fois à coupler expérimentalement les plasmons de surface (*surface plasmons* ou SP) d'une couche d'argent avec des photons incidents en utilisant un montage optique en réflexion totale. Une propriété importante des SP est que le champ électromagnétique à la surface est fortement amplifié lorsque l'excitation lumineuse est en résonance avec les plasmons.

Une description détaillée des SP peut être trouvée dans la référence de H. Raether⁴³. Nous n'en présentons ici que les points essentiels :

- La relation de dispersion des SP, projetée sur la surface, $\omega_{PS}(k_{PS})$, est toujours strictement inférieure à celle de la lumière dans le vide, $\omega = c.k$ (appelée « droite de lumière ») à cause de la valeur de la constante diélectrique du métal. Ceci est présenté schématiquement dans la Figure 1-9. Cette absence d'intersection (sauf pour la solution triviale $\omega = 0$) interdit tout couplage ou résonance entre l'onde électromagnétique et un mode de propagation des plasmons de surface.
- L'onde électromagnétique associée aux plasmons de surface est appelée onde évanescente. Elle se propage le long de la surface et décroît exponentiellement en intensité en pénétrant dans le milieu.

Afin de pouvoir exciter des SP par une source de lumière externe d'énergie $\hbar\omega$ il faudra "rallonger" le vecteur d'onde du photon incident d'une valeur de Δk_x pour le coupler au plasmon. (Notons en passant que des SP peuvent être aussi excités par des sources autres que de la lumière, par exemple, par un faisceau d'électrons⁴⁴.) Pour ce faire, deux approches ont été proposées : par couplage par réflexion totale atténuée (*attenuated total reflection* ou ATR)⁴¹, ou par réseau de diffraction. Nous

nous arrêterons uniquement sur la deuxième approche car elle est directement liée aux mécanismes mis en jeu dans nos expériences.

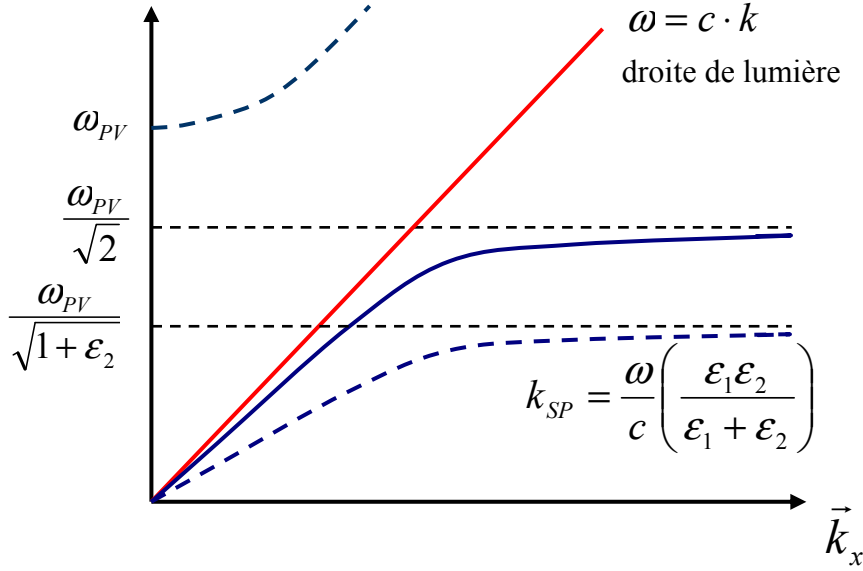


Figure 1-9 : Relation de dispersion du plasmon de surface (pointillés) à l'interface métal / diélectrique (l'axe des x), et à l'interface métal / vide (trait plein) ; d'après réf. [45]. Celle du plasmon de volume (trait plein) est au dessus de la "droite de lumière".

Un réseau de diffraction de constante a peut modifier le vecteur d'onde de la lumière diffractée d'une quantité nG où n est un nombre entier et $G = 2\pi/a$. Il devient donc possible de satisfaire la relation de dispersion pour un rayonnement de vecteur d'onde $k = \omega/c$ arrivant sous l'angle θ_0 avec :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin \theta_0 + nG = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} = k_{SP} \quad \text{Equation 1-9}$$

Ce couplage a été expérimentalement démontré pour la première fois par T. Teng et E. A. Stern⁴⁶ qui ont observé la radiation des plasmons de surface d'un réseau de diffraction (appelés « plasmons radiatifs »). Une couche métallique rugueuse peut être considérée comme étant une superposition de plusieurs réseaux de diffraction à vecteurs d'onde G différents. Il est donc possible de générer des SP par une excitation

lumineuse externe. Quand ces plasmons sont excités au voisinage d'une nanostructure métallique (rugosités, extrémité d'une pointe...), ils sont appelés « plasmons localisés » (*localized surface plasmons* ou LSP).

2) Exaltation du champ électromagnétique

Dans une couche SERS, chaque structure rugueuse (éventuellement, sous forme de couche) est susceptible de représenter un ensemble de centres de couplage entre le champ incident et le SP, comme dans l'approche par réseau de diffraction décrite précédemment. Le mécanisme de l'exaltation électromagnétique de type SERS peut être décrit qualitativement comme suit.

Lorsque la lumière incidente pénètre dans une structure métallique, elle excite des SP si les conditions de couplage sont réunies. Les SP excités génèrent des ondes électromagnétiques de la même fréquence que celle de la lumière incidente (mais avec un vecteur d'onde différent), lesquelles, bien plus intenses, sont confinées en proximité de la surface de la structure. Le champ ainsi amplifié joue le rôle d'un champ incident « supplémentaire » et excite des modes de vibration Raman sur des molécules adsorbées à la surface. Le champ Raman diffusé peut, à nouveau, générer des SP dans la structure. Ces SP ont la fréquence du champ Raman qui n'est pas la même que celle des SP « initiaux ». La structure métallique joue ensuite le rôle d'un centre de diffusion pour « transformer » ces SP « Raman » en onde radiative (lumière) représentant le signal Raman exalté « final ».

L'efficacité de cette exaltation dépend du niveau de couplage photon – plasmon par la structure SERS. Plus concrètement, elle dépend de la taille, de la géométrie et de la distribution des nanostructures situées à la surface. Plusieurs modèles ont été proposés pour simuler des structures SERS à base d'ensembles de sphères, d'ellipsoïdes, de fils cylindriques ou des réseaux de particules organisées.^{47,48,49,50,51,52,53,54}

L'exaltation SERS « totale » par une structure métallique est donc le produit de deux processus d'exaltation par SP : celui du champ incident et du champ diffusé. Comme ces deux champs n'ont pas la même énergie, les taux d'exaltation sont

légèrement différents. Dans une première approximation, nous pouvons négliger cette différence et considérer un facteur d'exaltation (FE) de champ commun,

$$FE_{exc} = \frac{E_{SP}(\omega_{exc})}{E_0(\omega_{exc})} \approx \frac{E_{SP}(\omega_{RS})}{E_0(\omega_{RS})} = FE_{RS} = FE \quad \text{Equation 1-10}$$

L'intensité étant proportionnelle au carré des vecteurs des champs, l'amplification totale du signal Raman SERS devient approximativement ⁵⁵:

$$G_{SERS}^{elec.mag} = \left\| \frac{E_{SP}(\omega_{exc})}{E_0(\omega_{exc})} \right\|^2 \times \left\| \frac{E_{SP}(\omega_{RS})}{E_0(\omega_{RS})} \right\|^2 \approx FE^4 \quad \text{Equation 1-11}$$

Il est évident qu'une exaltation modérée du champ peut engendrer une exaltation SERS très importante ; par exemple, si l'excitation de SP exalte le champ local d'un facteur 10, le signal Raman SERS augmentera d'un facteur de 10^4 . La relation est ainsi souvent appelée « la loi de la puissance quatre ».

Il a été observé expérimentalement que, sur une surface « SERS-active », seul un nombre limité de sites situés dans la zone illuminée, nommés *hot spots*, génèrent une amplification résonnante suffisamment importante^{56,57}. Modifier les conditions d'illumination modifie également le nombre, la distribution ainsi que les intensités de ces "*hot spots*". L'amplification SERS s'effectue donc principalement par ces "*hot spots*", le reste de la surface SERS illuminé étant inactif ou ne contribuant que très peu. Pour avoir un effet SERS efficace, il s'agit dans la pratique d'augmenter le nombre de "*hot spots*".

Il est important de noter que l'on peut exciter des SP dans un objet métallique *unique*, par exemple, dans une sphère d'or dans le vide (théorie de Mie ; cf. réf. [58]). Autrement dit, il est possible de créer un "*hot spot*" *individuel* dont le champ, confiné à la surface et fortement amplifié, peut être à l'origine d'un effet de type SERS. Nous examinerons l'excitation de SP dans le cas d'une sonde métallique de microscope à sonde à balayage dans les chapitres suivants.

B. Effet chimique

La théorie électromagnétique de l'effet SERS esquissée ci-dessus se base entièrement sur l'excitation de SP dans une surface métallique et ne prend pas en compte les molécules adsorbées à la surface. Dans certaines expériences, elle n'est pas capable, à elle seule, d'expliquer les niveaux d'exaltation particulièrement élevés. Ces observations expérimentales peuvent être expliquées par un mécanisme chimique qui fait intervenir un transfert de charge entre les adsorbants et le métal^{59,60,61}.

Ce mécanisme chimique contribue de façon multiplicative et indépendante des effets électromagnétiques à l'exaltation SERS. En général, il est difficile de distinguer ces deux mécanismes. L'exaltation chimique peut atteindre un facteur de l'ordre de 10^1 - 10^2 . Une description quantitative de cette exaltation est compliquée car elle dépend de plusieurs facteurs : l'interaction entre les atomes du métal et de l'adsorbant, la concentration et le taux de couverture des molécules, la nature et le nombre de modes Raman actifs, la structure de la surface métallique et la fréquence de l'excitation^{38,62,63}.

En résumé, l'effet SERS peut provoquer une exaltation du signal Raman d'un facteur de 10^4 allant jusqu'à 10^{12} ⁶⁴. L'efficacité de cette exaltation dépend de bon nombre de paramètres dont la nature du métal utilisé, la forme et la taille des particules, la formation de *clusters* (effets inter-particules), la nature des molécules étudiées et la longueur d'onde de l'excitation. L'effet SERS peut servir de moyen très efficace d'exaltation du signal Raman provenant d'un volume de matériau de dimensions nanométriques, comme nous le verrons dans les prochains chapitres.

IV. "Tip-enhanced Raman Spectroscopy"

Rappelons que notre objectif « ultime » a été de concevoir un appareil de caractérisation permettant de mesurer efficacement le signal Raman à l'échelle nanométrique. Or, si un microscope en champ proche, avec sa résolution spatiale nanométrique, arrive à tirer profit de l'exaltation de type SERS, il devient possible

d'obtenir à la fois les informations chimiques fournies par la diffusion Raman et la résolution nanométrique donnée par le microscope.

Nous avons brièvement présenté la microscopie à champ proche de type NSOM à pointe à ouverture, qui permet l'obtention d'une résolution dépassant la limite de diffraction. Cependant, il est difficile d'intégrer l'effet SERS dans la configuration d'un NSOM. On peut, bien évidemment, caractériser un échantillon déposé sur une couche « SERS active » à l'aide d'une configuration NSOM, mais il est bien moins évident techniquement de concevoir un appareil NSOM intégrant d'emblée l'effet d'exaltation SERS pour obtenir un instrument prêt à fonctionner sur tous les échantillons.

Dans cette partie, nous allons présenter d'abord le principe de la microscopie à champ proche sans ouverture, l'A-NSOM, que nous avons mentionnée en 2.D. Cette microscopie a pour avantage d'utiliser une pointe massive métallique, intégrant l'effet SERS et permettant ainsi d'aboutir à l'effet TERS ou la « *Tip-enhanced Raman Spectroscopy* ».

A. Effet TERS

Sous une illumination externe de la pointe métallique, des LSP sont excités à sa surface⁶⁵. Une pointe A-NSOM métallique peut donc soutenir des modes de LSP pour créer un effet SERS localisé. L'approche utilisant une pointe sans ouverture a été expérimentée pour la première fois par Sanchez⁶⁶ sur la fluorescence à deux photons. En 2000, Stöckle⁶⁷, Hayazawa⁶⁸ et Anderson⁶⁹ ont mis en œuvre les premières réalisations expérimentales de la combinaison AFM - Raman, appelées « *Tip-enhanced Raman Spectroscopy* » ou TERS. Ces auteurs ont utilisé des pointes AFM commerciales revêtues d'une couche d'argent ou d'or.

Comme déjà mentionné, l'excitation plasmonique dépend de plusieurs paramètres : le matériau, la taille et la forme de la pointe, la source d'excitation (longueur d'onde, direction, polarisation), l'environnement immédiat (présence éventuelle d'autres nano-objets). Le champ électromagnétique est amplifié et confiné autour de la surface de la pointe avec une distribution qui dépend de la forme de la

pointe, et atteint généralement son maximum à l'extrémité de celle-ci. Sous conditions appropriées d'illumination, ce champ peut être considéré comme représentant une source de lumière nanométrique localisée^{70,71}.

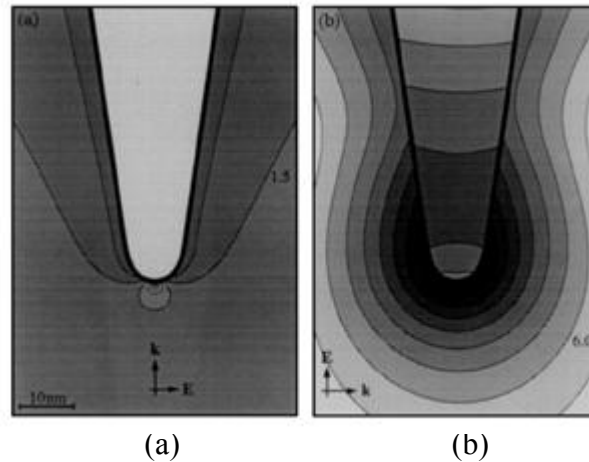


Figure 1-10 : Distribution de l'intensité du champ électromagnétique autour d'une pointe métallique sous deux illuminations différentes : a) vecteur de propagation k parallèle à l'axe de la pointe ; b) vecteur de propagation k perpendiculaire à l'axe de la pointe. Dans le deuxième cas, l'intensité à l'extrémité de la pointe est amplifiée jusqu'à 3000 fois. D'après réf. [70]

La Figure 1-10⁷⁰ présente des simulations numériques, effectuées par la méthode des multipôles multiples (*multiple multipole method* ou MMP), de l'intensité du champ électrique autour d'une pointe en or, illuminée par un faisceau monochromatique (de longueur d'onde 810 nm) dans deux configurations d'illumination différentes. Une amplification d'un facteur 3000 du champ local par rapport au champ incident est constatée pour une polarisation parallèle à l'axe de symétrie de la pointe. L'exaltation du champ est le résultat de deux phénomènes : la distribution quasi-statique de la charge due à la forme singulière de la pointe, appelée « effet d'antenne », et l'excitation de LSP. La localisation du champ exalté, estimée à partir de l'étendue spatiale de son profil, est de l'ordre du diamètre de l'extrémité de la pointe (10 nm dans ce cas)⁷⁰.

Lorsque la pointe est approchée en proximité de la surface de l'échantillon, une partie du matériau étudié est exposée au champ exalté par l'extrémité de la pointe. Le

signal optique créé par cette illumination locale est couramment appelé « champ proche ». Les informations sur le matériau, contenues dans son signal « de réponse », proviennent d'un volume dont les dimensions sont de l'ordre du rayon de l'extrémité de la pointe. De par cette propriété, le signal champ proche se distingue nettement du signal « champ lointain » créé par la totalité de l'illumination externe. La résolution spatiale du champ lointain est intrinsèquement limitée par le phénomène de diffraction (Figure 1-11).

Le fait que la pointe représente d'elle-même une source nanométrique « exaltée » lève la nécessité d'une préparation préalable de l'échantillon (par exemple, le dépôt d'une sous-couche « SERS active », l'excitation d'onde évanescente par un prisme en contact, etc.). En principe, toute surface peut être caractérisée par une telle sonde. De plus, cette approche permet d'acquérir simultanément des informations spectroscopiques, analysées par le spectromètre, et des informations topographiques, fournies par le système d'asservissement de l'A-NSOM.

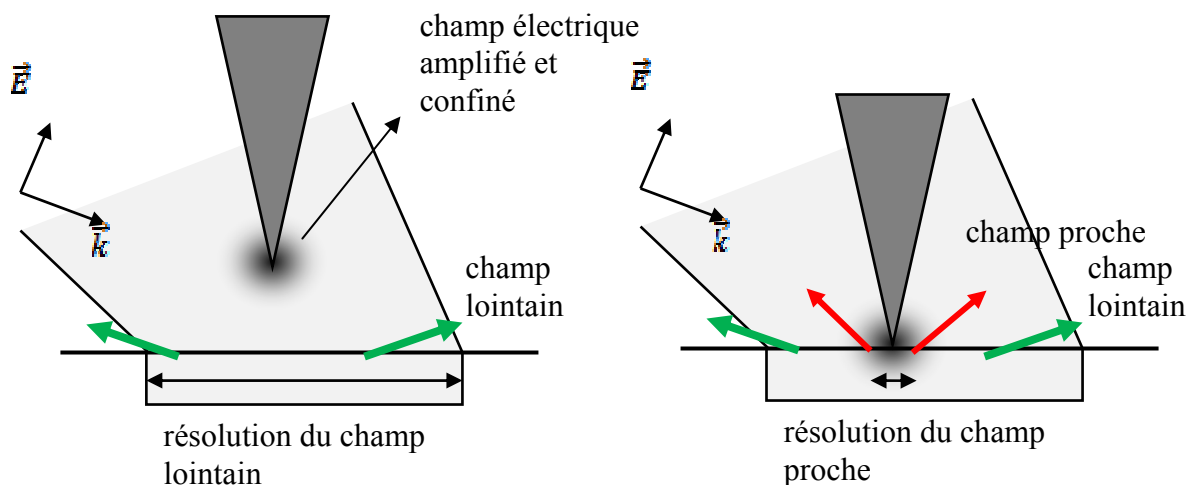


Figure 1-11 : Schéma de principe de la génération du champ proche. \vec{k} et \vec{E} représentent respectivement le vecteur d'onde et le champ électrique de l'illumination (excitation) externe.

Les mécanismes d'exaltation TERS sont les mêmes que ceux du SERS, à part le fait que la résonance plasmon a lieu uniquement sur la surface de la pointe, dans le cas du TERS. La pointe apparaît ainsi comme un concentrateur local de champ électromagnétique ; l'amplification s'exerce sur le champ incident aussi bien que sur le

champ Raman diffusé. La « loi de la puissance quatre » que nous avons commentée dans le cadre du SERS s'applique donc pleinement. Les mêmes mécanismes SERS sont mis en jeu grâce à la pointe sans ouverture, à la place des structures métalliques SERS : la pointe joue le rôle d'un *hot-spot* unique (Figure 1-12).

En conclusion, un appareil du type A-NSOM - Raman (TERS) peut caractériser de nombreuses structures nanométriques comme, par exemple, des circuits semi-conducteurs⁷² et des nano-objets (nanotubes de carbone, nanofils, voire des molécules individuelles)^{73,74}.

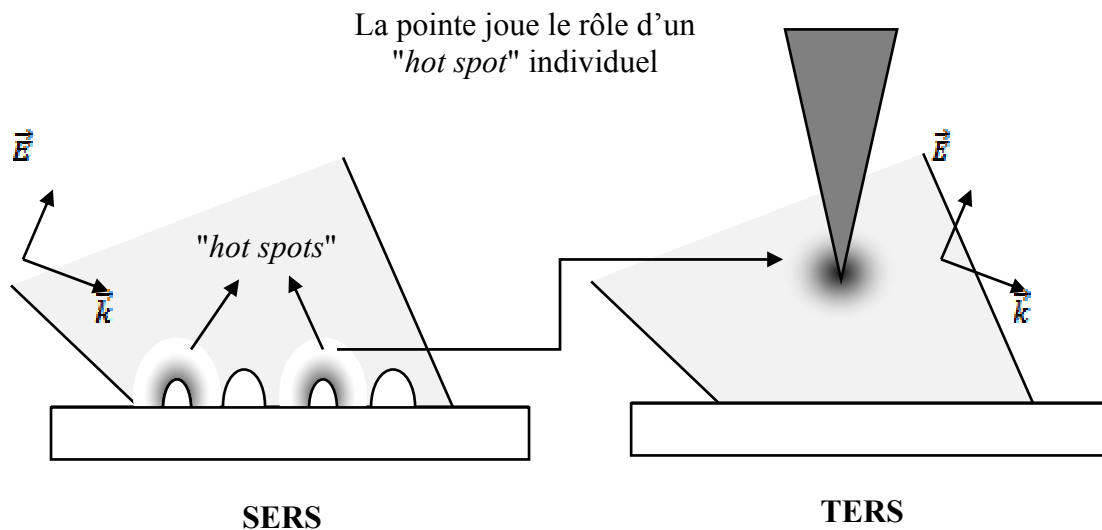


Figure 1-12 : Analogie physique entre les phénomènes SERS et TERS.

B. Comparaison entre les techniques TERS et NSOM-Raman

La configuration TERS à pointe sans ouverture (A-NSOM - Raman) présente plusieurs avantages par rapport à celle utilisant une pointe à ouverture, le NSOM - Raman :

- Une intensité plus forte du champ proche peut être atteinte en A-NSOM - Raman : D'une part, l'intensité d'excitation peut être plus grande par rapport au NSOM (voir la partie II.C sur le NSOM) et d'autre part, le champ proche est amplifié à l'extrémité de la pointe sans ouverture grâce au couplage entre le plasmon dans la pointe et le champ électromagnétique (voir la section précédente). La génération d'une

intensité importante (ou, plutôt, suffisante) de champ proche est la première préoccupation dans tous les instruments Raman champ proche, car la quantité de matière sondée est extrêmement faible (nanotubes, nanoparticules, ...). Une forte intensité augmente le rapport signal sur bruit et réduit le temps de mesure (ce qui est d'autant plus important si on effectue une cartographie Raman).

- *La fabrication de pointes à ouverture est comparativement plus simple et plus reproductible* : Quoiqu'apparue il y a déjà une dizaine d'années, la technique de fabrication de pointes NSOM à base de fibres optiques étirées n'est pas encore tout à fait maîtrisée à cause de problèmes pratiques majeurs discutés auparavant. En revanche, les pointes sans ouverture sont soit des pointes AFM à levier « standard » (disponibles commercialement) métallisées par la suite, soit des pointes STM fabriquées à partir de fils fins de métaux nobles (or ou tungstène) par gravure électrochimique. Par conséquent, les pointes à ouverture sont généralement plus faciles à fabriquer et possèdent une reproductibilité supérieure (en particulier, les pointes STM) par rapport à celles sans ouverture.

- *Une meilleure résolution topographique et optique* : La résolution spatiale, dans le cas des pointes sans ouverture, est de l'ordre de la taille de l'extrémité de la pointe. Celle-ci peut atteindre quelques dizaines de nanomètres. Au contraire, la résolution spatiale de la configuration NSOM, déterminée par l'ouverture de la sonde, ne « descend » pas au-dessous de 100 nm.

Cependant, il est à noter que, la configuration A-NSOM - Raman (sans ouverture) est intrinsèquement différente du NSOM - Raman du point de vue de la collection du champ proche. Dans le cas du NSOM - Raman, seul le champ proche est détecté. Dans le cas de l'A-NSOM - Raman, on détecte le champ proche toujours « accompagné » du champ lointain, créé par l'excitation. Le rapport du champ proche sur le champ lointain, appelé « contraste », peut varier énormément d'un système à un autre (ainsi que d'un échantillon à un autre). De façon générale, il faut générer la plus grande exaltation possible du champ local à l'extrémité de la pointe afin de maximiser le contraste.

C. Les calculs théoriques de l'effet TERS

A l'apparition des premières démonstrations expérimentales du TERS dans les années 2000, plusieurs groupes « théoriques » ont modélisé ce phénomène et calculé le facteur d'exaltation du champ local FE (et, par la même, le facteur d'exaltation de signal Raman A , $A = FE^4$) en utilisant différentes méthodes de calcul : la technique du propagateur (« *field propagator technique* »)^{75,76,59}, la méthode MMP^{58,77}, la méthode FDTD (« *finite difference time domain* »)^{78,79,80,81,82}, la méthode des éléments limites (« *boundary element method* »)^{83,84,85}, et la méthode des éléments finis (« *finite element method* »)^{86,87,88}.

Malgré la grande variété des méthodes de calcul utilisées, les résultats obtenus se sont avérés concordants. L'exaltation du champ local provient essentiellement de deux effets : l'effet antenne, générant de l'exaltation locale grâce à la géométrie particulière de l'objet (la pointe), et l'excitation de plasmons de surface (SP) à la surface métallique. Les facteurs contribuant à ces deux effets ont pu aussi être identifiés : les propriétés de la pointe (le matériau, la forme et le rayon de courbure de son extrémité), les propriétés du faisceau laser d'excitation (la longueur d'onde et la polarisation), les propriétés de l'échantillon (l'intensité de sa « réponse Raman ») et les paramètres de la configuration expérimentale (l'angle d'incidence et la distance pointe - échantillon).

La mise en évidence de l'effet antenne a été faite par L. Novotny *et al.*⁷⁰ qui ont montré la présence d'une forte exaltation dans une pointe en or illuminée par une onde monochromatique à 810 nm. Les auteurs ont utilisé deux polarisations du champ incident différent. Dans le cas d'illumination « latérale », le champ incident est parallèle à l'axe de la pointe et les charges s'accumulent à l'extrémité de la pointe. Cela conduit à une forte densité des lignes de champ à cette extrémité. L'intensité lumineuse se trouve amplifiée d'un facteur 3000 ce qui correspond à $FE \sim 55$ ou à un facteur d'amplification du champ proche $A \sim 10^7$. Ceci est à comparer avec $A \sim 1$ dans le deuxième cas (illumination « par-dessous ») où la polarisation du champ incident est perpendiculaire à l'axe de la pointe. Pour un effet antenne fort, il est donc crucial d'avoir une composante importante du champ incident alignée avec l'axe de la pointe.

De plus, les simulations en question ont indiqué la présence d'un fort confinement du champ local sous la pointe dans un rayon de l'ordre du rayon de l'extrémité de la pointe, $r \sim 20$ nm. La haute résolution spatiale de cette configuration est le résultat direct de ce phénomène de confinement du champ.

L'effet d'amplification dû à l'excitation des plasmons de surface peut représenter une contribution importante dans l'exaltation TERS. Comme on l'a vu, le même mécanisme d'excitation de plasmons dans le SERS se manifeste également dans le TERS. En conséquence, des pointes en or ou en argent sont le plus souvent choisies pour l'efficacité de la résonance plasmon dans le visible. F. Festy *et al.*⁸⁴ ont calculé le facteur d'amplification A créée par une pointe en argent disposée à une hauteur de 2 nm au-dessus d'une surface de verre. La réponse spectrale de la pointe présente un pic de résonance à 541 nm avec un facteur d'exaltation dépassant 10^7 . L'intensité se trouve réduite d'un ordre de grandeur lorsque la longueur d'onde est 633 nm (longueur d'onde d'un laser HeNe), ce qui montre l'importance de la valeur de celle-ci.

P. I. Geshev *et al.*⁸³ ont simulé la réponse d'une pointe conique en argent en variant différents paramètres : le matériau, la géométrie de la pointe et l'influence du substrat. Ils ont effectivement montré que l'amplification du champ est d'autant plus forte que le rayon de courbure est petit. Aussi, la position de la résonance change de façon significative avec la taille de la pointe.

Il faut noter que, dans la pratique, les pointes métalliques ne sont pas des objets « ponctuels » mais sont plutôt « semi-infinis » et donc, elles n'ont pas la géométrie optimale pour une résonance forte et spatialement confinée. Krug, Sanchez et Xie⁸⁰ ont comparé l'exaltation générée par des pointes coniques semi-infinies et finies (un cône ou une pyramide sont « posés » sur une base en verre). Ils ont trouvé que l'exaltation augmente d'un facteur de $\sim 2,5$ pour la pointe conique finie par rapport à pointe semi-infinie, sans perte de résolution. Quand la forme de la pointe change d'un cône à une pyramide trigonale, la réponse spectrale, ainsi que l'exaltation, changent dramatiquement. Ces auteurs ont proposé l'utilisation d'une pointe NSOM avec une particule métallique au bout pour une exaltation optimale.

Pour ce qui est de l'angle d'ouverture α de la pointe, A. V. Goncharenko *et al.*⁸¹ ont démontré l'existence d'un angle optimal pour un grand nombre de géométries. Par exemple, pour une pointe en argent avec rayon de courbure de 10 nm, les conditions pour une exaltation maximale sont $\alpha = 60^\circ$ et $\lambda = 450$ nm pour une hauteur de pointe de 75 nm. Celles-ci deviennent $\alpha = 10^\circ$ et $\lambda = 633$ nm pour une pointe de hauteur 250 nm.

D. Les résultats expérimentaux TERS

Dans cette partie, nous passerons brièvement en revue le développement expérimental de la technique TERS qui a commencé il y a une dizaine d'années. Malgré les progrès théoriques, l'implémentation expérimentale de l'effet TERS n'est pas encore mature. Ceci est dû à la complexité des mécanismes d'exaltation (le grand nombre de « paramètres libres »), ainsi qu'aux contraintes expérimentales. D'une part, certaines propriétés du TERS décrites ci-dessus ont été observées dans des expériences : par exemple, la dépendance de la polarisation incidente ou de la longueur d'onde excitatrice (en fonction du métal de la pointe). D'autre part, de nombreuses propriétés prédites par les modèles restent non observées ou reproduites de façon peu fiable. Le facteur d'exaltation Raman champ proche A atteint 10^6 dans les meilleurs cas⁸⁹.

Comme nous l'avons vu, l'inconvénient principal de la technique TERS est la présence d'une proportion de champ lointain importante dans le signal TERS « total » mesuré. Pour une expérience TERS efficace il faut, d'une part, préparer la pointe qui assurera une exaltation optimale, et d'autre part, réduire la quantité de champ lointain dans le signal en utilisant des configurations appropriées.

Dans les premières démonstrations expérimentales du TERS datant de 2000, Stöckle⁶⁷ et Hayazawa⁶⁸ ont utilisé une pointe AFM standard métallisée par une couche d'argent (de 40 nm) déposée par évaporation. Ces auteurs ont implémenté une configuration en transmission où l'échantillon est illuminé par un objectif placé au-dessous. La pointe est rapprochée de l'échantillon jusqu'au contact par l'autre côté (Figure 1-13 (a)).

L'avantage de cette configuration est la possibilité d'utiliser un objectif de forte ouverture numérique ON (jusqu'à 1,4 avec un objectif en immersion). De ce fait, le signal champ lointain provient d'une tache de diamètre de 300 à 400 nm seulement. En conséquence, le rapport des volumes champ proche / champ lointain augmente (car le volume du champ proche reste inchangé). Pour un facteur d'exaltation donné, le contraste est optimisé. De plus, le fonctionnement de la partie AFM est découplé de celui de la partie spectroscopie Raman, car les deux parties du dispositif global AFM-Raman se trouvent des deux côtés opposés de l'échantillon. Cela évite toutes les contraintes pratiques liées à un couplage possible (par exemple, tous les types de pointes AFM peuvent être utilisées). Dans cette configuration, Stöckle a caractérisé une couche mince de colorant organique (*Brilliant Cresyl Blue* ou BCB) déposée sur du verre et a observé un A de 2000⁶⁷. Hayazawa a analysé un autre colorant organique, la rhodamine 6G (Rh-6G), déposé sur un substrat d'argent et a trouvé un A de 40⁶⁸.

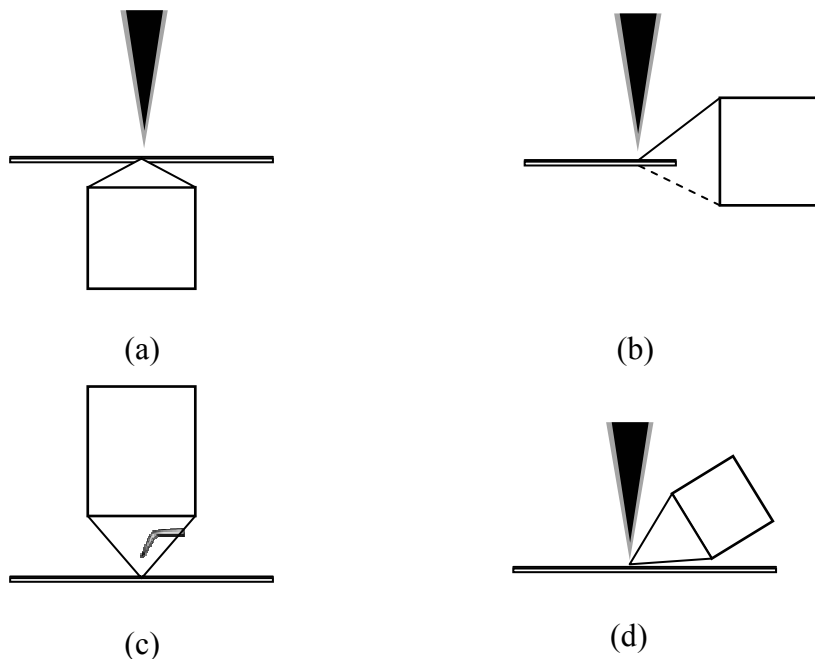


Figure 1-13 : (a) configuration en transmission^{67,68} ; (b) configuration à objectif en position horizontale⁶⁹; (c) configuration en rétrodiffusion normale⁹¹ ; (d) configuration en rétrodiffusion oblique.

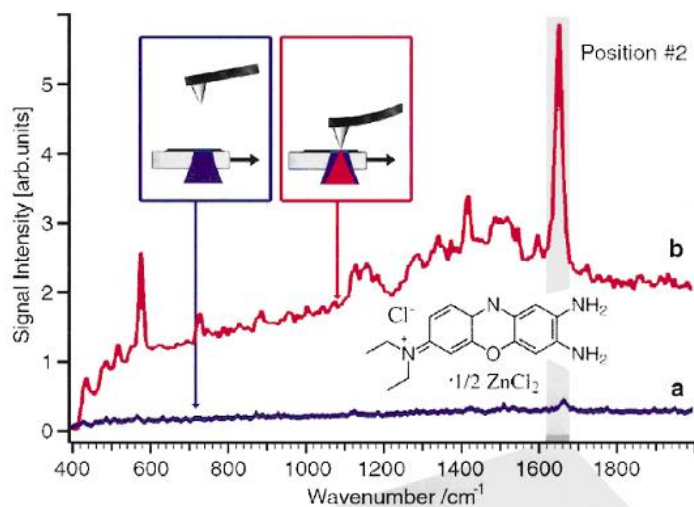


Figure 1-14 : Exaltation du signal Raman dans un échantillon de BCB par une pointe AFM recouverte d'argent⁶⁷.

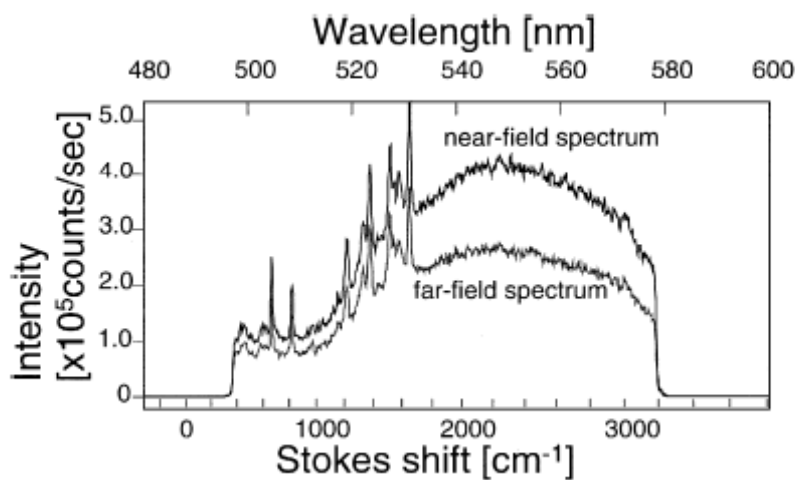


Figure 1-15 : Exaltation du signal Raman dans un échantillon de rhodamine 6G par une pointe AFM recouverte d'argent⁶⁸.

Dans la configuration en transmission (Figure 1-13 (a)), l'éclairage utilisé pour exciter l'échantillon est globalement défavorable pour l'exaltation TERS car la polarisation du champ d'excitation se retrouve perpendiculaire à l'axe de la pointe (polarisation s) ; voir 2.D. Cependant, les rayons marginaux contenus dans l'angle

solide de l'objectif comportent une composante perpendiculaire à la surface (polarisation p) et donc, parallèle à la pointe. Pour réduire la partie centrale inefficace, Hayazawa a placé un mini-disque à l'intérieur du faisceau laser⁹⁰.

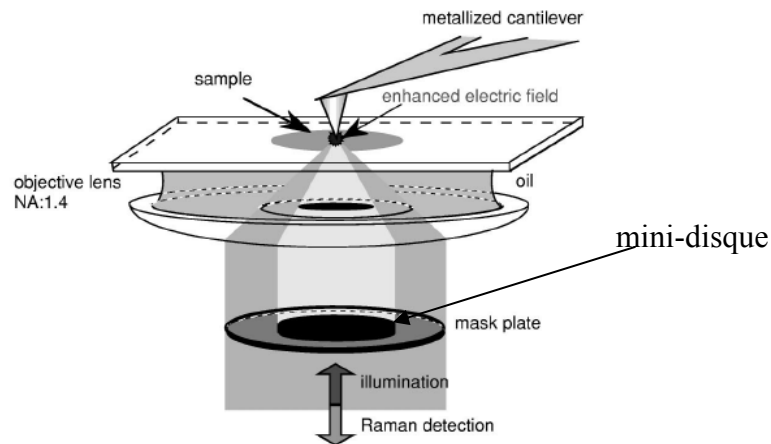


Figure 1-16 : Configuration de Hayazawa : un mini-disque est placé à l'intérieur du faisceau laser⁹⁰.

Dans le même mode en transmission, L. Novotny⁷³ a utilisé une pointe massive en argent, fonctionnant en mode « *shear force* » et illuminée par un faisceau laser à polarisation radiale, afin de caractériser des nanotubes de carbone monofeuillets (*single-wall carbon nanotubes* ou SWCNT) déposés sur substrat de verre. La polarisation radiale est nécessaire pour avoir une composante du champ électromagnétique le long de l'axe de la pointe. Novotny a ainsi pu obtenir des images cartographiques Raman et a atteint une résolution spatiale d'une dizaine de nanomètres.

En parallèle, Anderson⁶⁹ a proposé une configuration dans laquelle un objectif de grande distance de travail (*long working distance objective* ou LWD) est positionné à l'horizontale ; cf. Figure 1-13 (b). Dans cette configuration, on peut, en principe, caractériser des échantillons opaques. Anderson a utilisé une pointe AFM conventionnelle recouverte d'une couche d'or de 45 nm fonctionnant en mode contact. Le facteur d'exaltation sur une couche de sulfure déposée sur substrat de verre a été estimé à 10^4 . Cependant, le choix de la position de l'objectif dans cette configuration

semble moins efficace : d'une part, on perd la partie du faisceau situé en dessous de la surface d'échantillon (cf. Figure 1-13 (b)) et d'autre part, pour un angle d'incidence rasant, la taille de la tache laser peut être très grande.

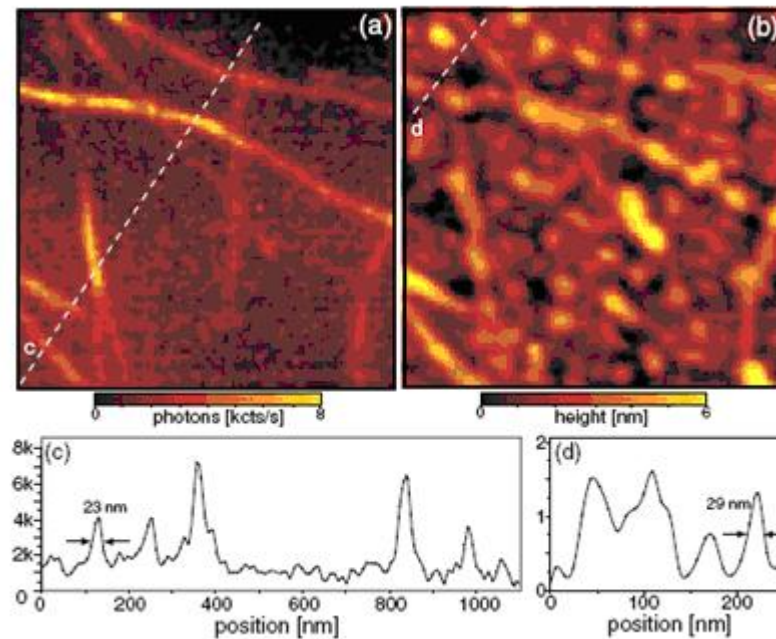


Figure 1-17 : Cartographie du champ proche Raman sur des SWCNT, la résolution atteint 23nm⁷³.

Pour répondre aux besoins de caractérisation d'échantillons opaques et, en particulier, d'échantillons à base de silicium, Sun et Shen⁹¹ ont utilisé une configuration en rétrodiffusion normale. La pointe a été fabriquée à partir d'un fil de tungstène par gravure chimique, puis une couche d'argent a été déposée par évaporation. Cette pointe effilée est, en général, utilisée dans les appareils STM ; elle a été courbée pour former un "faux" levier sur lequel la diode laser de l'asservissement de l'AFM se réfléchit. La pointe fonctionne en mode contact (Figure 1-13 (c)). Ces auteurs ont montré des contrastes de 1,35 sur un wafer de silicium correspondant à un $FE \sim 10^4$, calculé en tenant compte de la profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau (Figure 1-18).

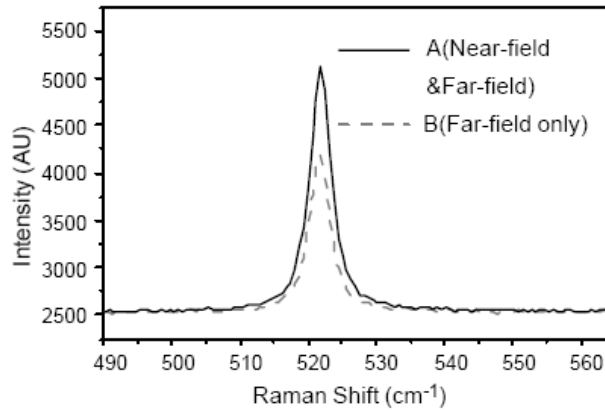


Figure 1-18 : Exaltation du signal Raman sur silicium cristallin par une pointe AFM recouverte d'argent⁹¹.

La fabrication et la manipulation de la pointe utilisée dans les travaux de Sun et Shen⁹¹ ne sont pas aisées. D. Mehtani *et al.*⁹² ont développé une combinaison AFM - Raman dans une configuration à angle d'incidence oblique. L'objectif Raman est positionné à un angle de 60° à 70° par rapport à la normale, permettant de focaliser la tache laser sous une pointe AFM conventionnelle. Cette configuration permet également de caractériser des échantillons opaques. Mehtani *et al.* ont montré plusieurs résultats sur des échantillons différents avec un *FE* variant entre 10³ et 10⁴. Ils ont également proposé l'utilisation de la technique du Raman polarisé pour améliorer le contraste champ proche/champ lointain, ainsi que son application dans le cas d'un échantillon cristallin (par exemple, silicium cristallin). Nous étudierons cette approche dans le chapitre quatre.

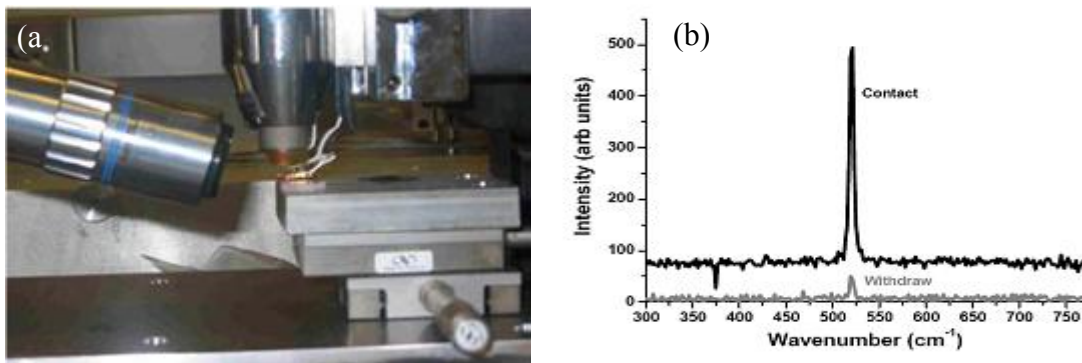


Figure 1-19 : (a) Configuration en réflexion oblique et (b) l'amélioration du contraste du champ proche grâce au Raman polarisé⁹².

B. Pettinger *et al.*^{89, 93} ont développé une autre approche en combinant la spectroscopie Raman avec la microscopie à effet tunnel (STM). Les pointes STM en or ou en argent, fabriquées par gravure électrochimique et asservies dans le mode STM « classique », ont montré un effet TERS important. Le groupe a caractérisé des couches de colorants organiques (BCB, Rh 6G) déposées sur un substrat d'or ultra plat. Des exaltations de l'ordre de 10^6 ont été mises en évidence⁸⁹. Le substrat d'or est indispensable pour conduire le courant STM tout en contribuant à l'exaltation TERS à travers la formation d'une nano-cavité avec la pointe. La nécessité d'un substrat d'or est la principale limitation de cette approche.

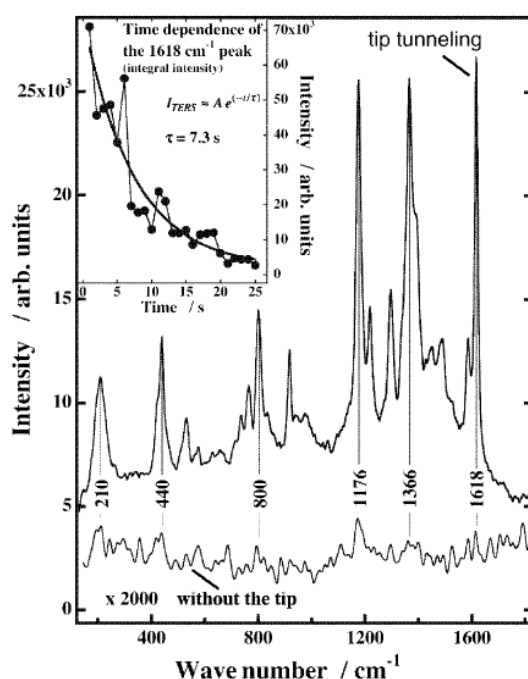


Figure 1-20 : Exaltation du signal Raman du Malachite green isothiocyanate absorbé sur une surface d'or (111) par une pointe STM en or⁸⁹.

V. Théorie de Raman polarisé

Parmi les configurations TERS présentées précédemment, Mehtani *et al.*⁹² ont utilisé une configuration en Raman polarisé afin d'augmenter le contraste champ proche / champ lointain sur des échantillons de silicium cristallin. Nous avons employé cette technique dans une partie de nos mesures. En conséquence, nous présenterons brièvement la théorie de la spectroscopie Raman sur des cristaux. Cette théorie sera utilisée dans les chapitres trois et quatre.

D'après l'équation 1-5, un mode de vibration selon une direction u donnée est actif seulement si la dérivée du tenseur de polarisabilité moléculaire par rapport à cette direction est non nulle. Une des conséquences de cette « règle de sélection » est que le signal diffusé peut avoir une polarisation différente de celle du champ incident ; celle-ci dépendra de la nature de la molécule (ou de la structure atomique) et de son orientation par rapport au champ incident. Si les molécules excitées sont orientées aléatoirement (comme dans un liquide, par exemple), la polarisation du signal diffusé est une superposition de polarisations aléatoires et, de ce fait, le rayonnement se trouve (partiellement) dépolarisé. En revanche, si les molécules sont orientées suivant un ordre donné, le signal diffusé est, en général, totalement polarisé. Dans le cas idéal d'un cristal, chaque mode de vibration est totalement polarisé et sa polarisation peut être déterminée en analysant les structures de symétrie formées par les atomes du cristal à l'aide de la théorie des groupes⁹⁴. L'intensité du signal Raman diffusé par un cristal est donnée par l'expression^{95,96}

$$I \propto \left| \sum_j e_s^T R_j e_i \right|^2$$

Equation 1-12

où e_i et e_s sont, respectivement, le vecteur du champ électrique incident et diffusé et les quantités R_j sont les tenseurs Raman correspondant aux j modes de vibration du cristal actifs à la fréquence d'excitation (l'exposant T dénote le transposé ; les vecteurs et les tenseurs sont exprimés dans le référentiel 3D du cristal). L'équation 1-12 représente la dépendance de l'intensité diffusée en termes des vecteurs champs

électriques et donc, des états de polarisation. Notons que ceux-ci sont générés expérimentalement à l'aide d'une lame demi-onde, pour le faisceau incident, et d'un analyseur, pour le faisceau diffusé. (Le faisceau incident, provenant du laser d'excitation, est linéairement polarisé par nature.)

Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés, en particulier, à des échantillons à base de silicium cristallin (c-Si). Il est bien connu que la maille primitive du silicium cristallin, de type cubique face centrée, possède trois modes de vibration actifs selon les trois axes [100], [010] et [001] (Figure 1-21). Ces trois modes optiques du phonon (TO₁, TO₂ et LO) appartiennent au groupe de symétrie F_{2g} dont les tenseurs Raman correspondants sont donnés par⁹⁵

$$R_1^{crystal} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, R_2^{crystal} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ et } R_3^{crystal} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Equation 1-13

L'expression pour l'intensité diffusée devient alors

$$I = \left| e_s^T R_1 e_i \right|^2 + \left| e_s^T R_2 e_i \right|^2 + \left| e_s^T R_3 e_i \right|^2 \quad \text{Equation 1-14}$$

Dans la pratique, les échantillons de silicium cristallin sont découpés suivant trois plans correspondant aux plans atomiques (001), (110) et (111). (Les notations correspondent à la normale à la surface de l'échantillon; cf. Figure 1-22.) En conséquence, les formes des tenseurs Raman données plus haut ne sont valables que pour les échantillons de type (001) ; des changements de référentiel appropriés doivent être effectués pour obtenir les tenseurs pour des échantillons (110) et (111).

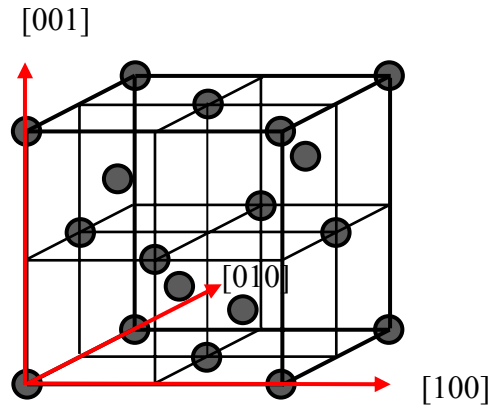


Figure 1-21 : Maille primitive cubique face centrée de silicium. Les modes de vibration (branche optique) des atomes selon les axes cristallographiques $[001]$, $[010]$, $[001]$ sont actifs.

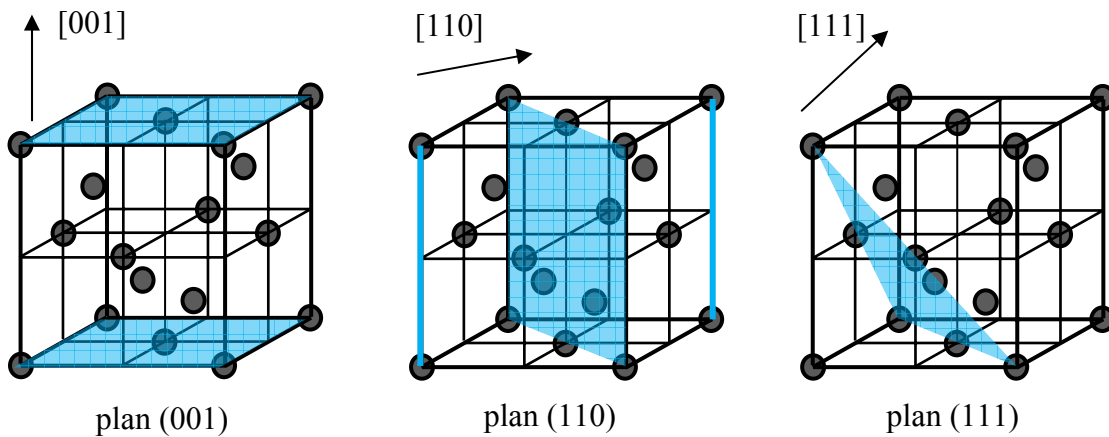


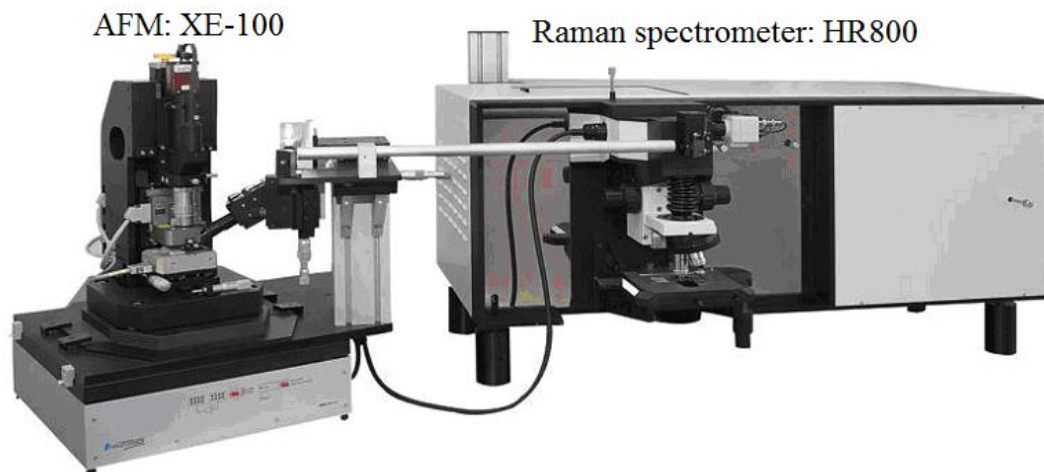
Figure 1-22: Les plans cristallographiques correspondant à la surface des échantillons de silicium « réels », (001) , (110) et (111) .

Après son adaptation à la géométrie de notre configuration expérimentale, cette théorie sera utilisée dans le chapitre trois afin de décrire le comportement du champ lointain avec les polarisations incidente et diffusée. Elle sera étendue aux échantillons soumis à des contraintes mécaniques ayant fait l'objet des travaux décrits dans le chapitre quatre.

VI. Conclusion

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre les bases de la spectroscopie Raman, nécessaires à la compréhension de nos travaux. Ainsi, nous avons décrit les éléments instrumentaux constituant un spectromètre Raman fonctionnant à l'échelle nanométrique. De même, nous avons donné une brève présentation de la microscopie en champ proche à ouverture (NSOM), suivie de celle sans ouverture (A-NSOM). L'effet SERS permettant d'exalter le signal Raman a été aussi commenté. Le « mariage » d'un appareil A-NSOM avec l'effet SERS donnant naissance à la technique TERS a été présenté ensuite. Nous avons également résumé les résultats théoriques et expérimentaux les plus saillants de cette nouvelle technique depuis sa création il y a près de dix ans. Enfin, la théorie du Raman sur des échantillons cristallins (Raman polarisé) a été présentée. Cette théorie sera pleinement utilisée dans le chapitre quatre consacré à la caractérisation de contraintes mécaniques dans des échantillons à base de silicium.

Chapitre 2. Développement de l'instrumentation nano- Raman



SOMMAIRE

CHAPITRE 2. DEVELOPPEMENT DE L'INSTRUMENTATION NANO-RAMAN	53
I. MICROSCOPIE A SONDE LOCALE.....	55
A. <i>Microscopie à effet tunnel</i>	57
1) Principe physique du microscope STM.....	57
2) Fonctionnement du microscope STM.....	58
B. <i>Microscopie à force d'atomique (AFM)</i>	60
1) Principe du microscope AFM.....	60
2) Forces atomiques et modes de fonctionnement du microscope AFM	60
II. SPECTROMETRE RAMAN	62
III. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL (AFM/STM-RAMAN)	64
A. <i>Le choix de la configuration</i>	64
B. <i>Description de l'AFM/STM XE-100</i>	66
C. <i>Description du spectromètre Raman Labram 800 :</i>	68
D. <i>Modification de la tête AFM et réalisation du couplage opto-mécanique</i>	69
E. <i>Le couplage opto - mécanique</i>	72
F. <i>Alignement du faisceau laser sur la pointe</i>	75
1) Alignement préliminaire.....	75
2) Alignement précis :	76
G. <i>Logiciel d'acquisition</i>	78
H. <i>Préparation des pointes AFM et STM</i>	80
1) Métallisation des pointes AFM.....	81
2) Fabrication des pointes STM.....	83
IV. CONCLUSION.....	86

Ce chapitre traite de la conception, la réalisation et la mise au point du spectromètre Raman en champ proche. La construction de l'instrument s'est faite au sein de la société HORIBA Jobin Yvon, division Raman, avec l'aide précieuse de l'équipe R&D (et, en particulier, celle de Dr. Joachim Schreiber). Ne possédant initialement aucune expertise dans le domaine du champ proche, nous avons « attaqué » le problème par une étude bibliographique portant sur les effets physiques entrant en jeu, les techniques employées par les autres groupes travaillant dans le domaine, ainsi que sur les produits proches, commercialisés par des fabricants industriels. Le choix instrumental de la configuration champ proche a été fait en tenant compte de nombreuses contraintes techniques. Notre objectif a été d'aboutir à un instrument "ouvert" à tous types d'échantillons, tout en conservant l'indépendance relative entre le spectromètre Raman et le microscope AFM (de manière à ce qu'ils puissent fonctionner indépendamment, si nécessaire). La solution retenue a été un couplage opto-mécanique entre le spectromètre Raman et le microscope AFM où le faisceau d'excitation Raman arrive sous un angle oblique, du même côté que la pointe AFM (configuration en rétrodiffusion oblique). L'appareil résultant est facilement « extensible » à des modes de fonctionnement supplémentaires comme le STM, de même qu'à des spectroscopies autres que le Raman (la fluorescence, notamment), ainsi qu'à des techniques de caractérisation optique avancées (polarimétrie).

Nous commencerons par une brève présentation des techniques de microscopie à sonde locale, l'AFM et le STM, avec lesquelles nous avons combiné un spectromètre Raman commercial. La deuxième partie concerne la description du spectromètre Raman, le *Labram* de HORIBA Jobin Yvon. Enfin, la troisième partie, l'essentielle du chapitre, porte sur le développement détaillé de l'appareil AFM/STM-Raman.

I. Microscopie à sonde locale

L'invention du microscope à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscopy* ou STM) par Binnig et Rohrer en 1982⁹⁷ a révolutionné les techniques de microscopie. Pour la première fois, il est devenu possible d'observer des atomes à la surface d'un matériau (ou plutôt, des couches atomiques) de façon directe. Le STM permet

d'étudier des propriétés uniques des atomes et est rapidement devenu un outil indispensable dans la recherche en sciences des matériaux, en chimie et en biologie, ainsi que dans plusieurs domaines industriels. Les deux concepteurs du STM ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 1986. Par la suite, en utilisant plusieurs aspects techniques du STM, Binnig et ses collaborateurs ont pu mettre au point le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy* ou AFM)⁹⁸.

Ces inventions ont créé un nouveau type de microscopes, les « microscopes à sonde locale » (*Scanning Probe Microscopy* ou SPM). Contrairement aux microscopes optiques classiques utilisant le rayonnement lumineux pour construire l'image d'un objet, ce type de microscopes utilise une pointe très fine qui balaie la surface de l'échantillon à une distance de quelques nanomètres à l'aide d'actionneurs piézoélectriques. A chaque position de la pointe, une grandeur physique (force atomique, courant tunnel, force magnétique ou électrostatique...), existant du fait de l'interaction entre la pointe et les atomes de la surface et dépendant de la distance pointe - surface, est mesurée. Le signal acquis joue un double rôle : celui de contrôle de la distance pointe - surface (en tant que signal d'asservissement) et celui de mesure de cette même distance (en tant que signal de détection), à une position donnée de la pointe. L'image de la surface est ensuite reconstruite à partir des valeurs relevées en balayant point par point (ou ligne par ligne) la surface avec la pointe. La résolution verticale (suivant la direction normale à la surface) d'un tel système dépend de la sensibilité du signal d'asservissement et peut atteindre $0,13 \text{ \AA}$ ⁹⁹. La résolution spatiale du système (dans le plan parallèle à la surface) dépend du rayon de courbure de l'extrémité de la pointe et peut être inférieur à 1 \AA dans les meilleurs cas¹⁰⁰.

Il est évident que la réalisation pratique de ces microscopies n'est devenue techniquement possible qu'avec le progrès remarquable des techniques de la piézo-mécanique (permettant de déplacer la pointe à de très courtes distances), ainsi que du traitement efficace de données par ordinateur.

A. Microscopie à effet tunnel

1) Principe physique du microscope STM

Le principe de fonctionnement du STM repose sur l'effet tunnel, un phénomène purement quantique. L'essence de l'effet tunnel est la possibilité pour un objet quantique de traverser une barrière de potentiel plus élevée que sa propre énergie. La probabilité de cet événement se calcule en résolvant l'équation de Schrödinger et en utilisant les propriétés de continuité de la fonction d'onde de l'objet et de sa dérivée. Pour une barrière de potentiel unidimensionnelle rectangulaire (Figure 2-1), cette probabilité est approximativement donnée par

$$P \propto \exp\left[-2d \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}\right] \quad \text{Equation 2-1}$$

où E et m sont l'énergie et la masse de l'objet et U et d sont la hauteur et la largeur de la barrière, respectivement.

Comme on peut le constater sur la Figure 2-1, la fonction d'onde ψ (aussi bien que la probabilité P donnée par l'Eq. 2-1) décroît exponentiellement avec la largeur de la barrière d . En effet, elle n'est importante que si la largeur en question est suffisamment faible, de l'ordre de quelques nanomètres pour un électron.

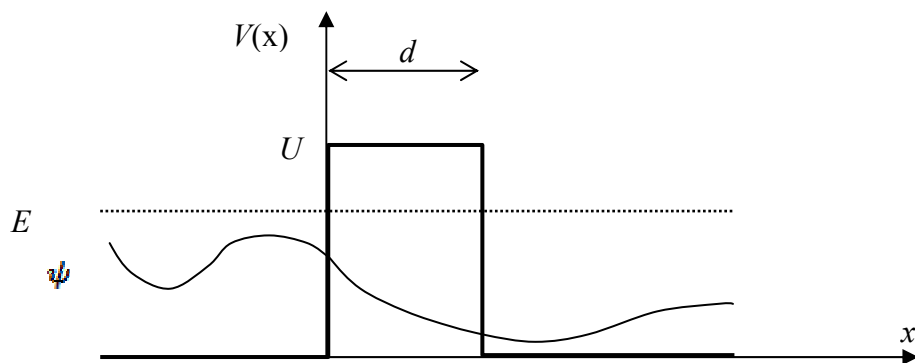


Figure 2-1 : Traversée d'une barrière de potentiel rectangulaire. $V(x)$ est l'énergie potentielle. Ψ est la fonction d'onde de l'objet, $|\Psi|^2$ désigne la densité de probabilité pour trouver l'électron au point x . La probabilité de traverser la barrière est l'intégrale de $|\Psi|^2$ prise sur la zone à droite de la barrière.

Considérons maintenant un système constitué d'une pointe métallique positionnée à la distance d d'une surface métallique. Le vide entre les deux peut être alors regardé comme une barrière de potentiel empêchant les électrons de passer de la pointe à la surface (ou inversement). La hauteur de la barrière est donnée par le « travail de sortie » défini comme le travail nécessaire pour extraire l'électron de la surface (de la pointe) et l'amener à la surface. Si d est suffisamment petit (quelques nanomètres), il existe une probabilité relativement importante pour qu'un électron traverse cette barrière par effet tunnel. Si l'on applique une tension entre la pointe et la surface, un courant (appelé « courant tunnel ») s'établit. Tout comme la probabilité tunnel, ce courant suit également la loi exponentielle $I(z) = I_0 \cdot e^{-kz}$ (z étant la distance). Cette dépendance est à la base de la microscopie à effet tunnel.

Voyons maintenant comment réaliser techniquement l'approche de la pointe à quelques nanomètres de la surface.

2) *Fonctionnement du microscope STM*

Une pointe STM (en or ou en tungstène, le plus souvent), avec un rayon de courbure à l'extrémité de l'ordre de quelques dizaines de nm, est montée dans un ensemble de mouvements (ou actionneurs) piézo-électriques, appelé « tripode » permettant des déplacements dans les trois directions, X Y et Z, au-dessus de l'échantillon. La pointe est d'abord rapprochée (manuellement ou à l'aide d'un moteur) à quelques micromètres de la surface de l'échantillon supposé conducteur. Le piézoélectrique Z s'allonge ensuite pour rapprocher davantage la pointe de la surface jusqu'au moment de la détection du courant tunnel par l'électronique d'asservissement. Le mouvement d'approche s'arrête à la détection d'un courant de consigne donné correspondant à une hauteur d'environ 1 nm.

Le mode de fonctionnement le plus utilisé est celui du « courant constant » (ou « mode topographique »). Dans ce mode, la pointe effectue un balayage de la surface de l'échantillon pendant que le système d'asservissement contrôle la tension du piézoélectrique Z (et donc, la distance pointe - échantillon) afin de maintenir le courant

tunnel à sa valeur de consigne (Figure 2-2). Le courant tunnel étant maintenu constant, la pointe reste donc à une hauteur constante et décrit le relief de la surface tout au long du balayage. Le signal d'asservissement constitue l'image topographique de la surface balayée.

En effet, l'image acquise est une convolution du relief de l'échantillon avec la forme et les dimensions de l'extrémité de la pointe. La résolution latérale obtenue est ainsi de l'ordre de grandeur du diamètre de l'extrémité de la pointe (supposée hémisphérique). La résolution verticale ne nécessite pas une pointe très fine, mais dépend de la sensibilité du déplacement piézoélectrique suivant Z.

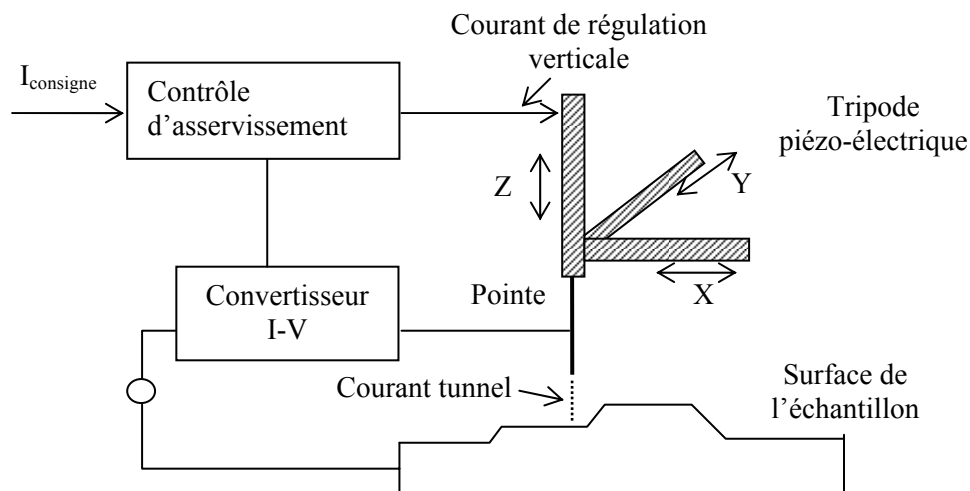


Figure 2-2 : Schéma de principe du microscope STM.

La pointe peut aussi fonctionner en mode « hauteur constante » dans lequel la hauteur absolue de la pointe est fixée. Lors du balayage, la distance pointe - surface change en fonction du relief et la variation du courant tunnel est enregistrée pour reconstituer l'image. Il est cependant à noter que ce mode convient uniquement aux échantillons plats à l'échelle atomique et permet d'obtenir des images de faibles dimensions seulement. Ce mode n'a pas été utilisé dans nos travaux.

B. Microscopie à force d'atomique (AFM)

La microscopie à effet tunnel, malgré ses grandes possibilités, est limitée à l'étude d'échantillons conducteurs, semiconducteurs dopés ou, au mieux, à des substances en couche ultramince (monoatomique) déposée sur un substrat conducteur. Pour pallier cet inconvénient, la même équipe, Binnig, Quate et Gerber, a développé en 1986 la microscopie à force atomique permettant de caractériser des échantillons isolants⁹⁸.

1) Principe du microscope AFM

Le microscope AFM utilise une sonde à pointe ultrafine montée à l'extrémité d'un levier flexible et sensible à des forces aussi faibles que les forces interatomiques (de l'ordre du pN). Les forces atomiques présentes entre la sonde et les atomes de la surface sont mesurées de façon indirecte par la détection de la déflexion du levier. Cette détection est le plus souvent optique : un faisceau laser est focalisé sur le levier, puis réfléchi sur une photodiode (détecteur) à quatre quadrants (Figure 2-3). Le signal différentiel généré par la photodiode comporte des informations sur la déformation du levier et donc, sur la force d'interaction pointe - échantillon. Ce signal est utilisé, au même titre que le courant tunnel dans un STM, pour le contrôle d'asservissement de la sonde. L'avantage du microscope AFM est sa capacité à caractériser potentiellement tous types d'échantillons.

2) Forces atomiques et modes de fonctionnement du microscope AFM

La force interatomique présente entre les atomes de l'extrémité de la pointe et ceux de l'échantillon étudié est, en fait, la résultante des forces de plusieurs interactions. Lorsque les deux groupes d'atomes, ceux de la pointe et ceux de la surface, se trouvent à une distance de quelques nanomètres, la force résultante est de nature attractive (prépondérance des forces de van der Waals). Avec la diminution de la distance de séparation, elle atteint un maximum, puis s'annule pour devenir finalement répulsive à cause du principe d'exclusion de Pauli. La Figure 2-4 représente qualitativement ce comportement.

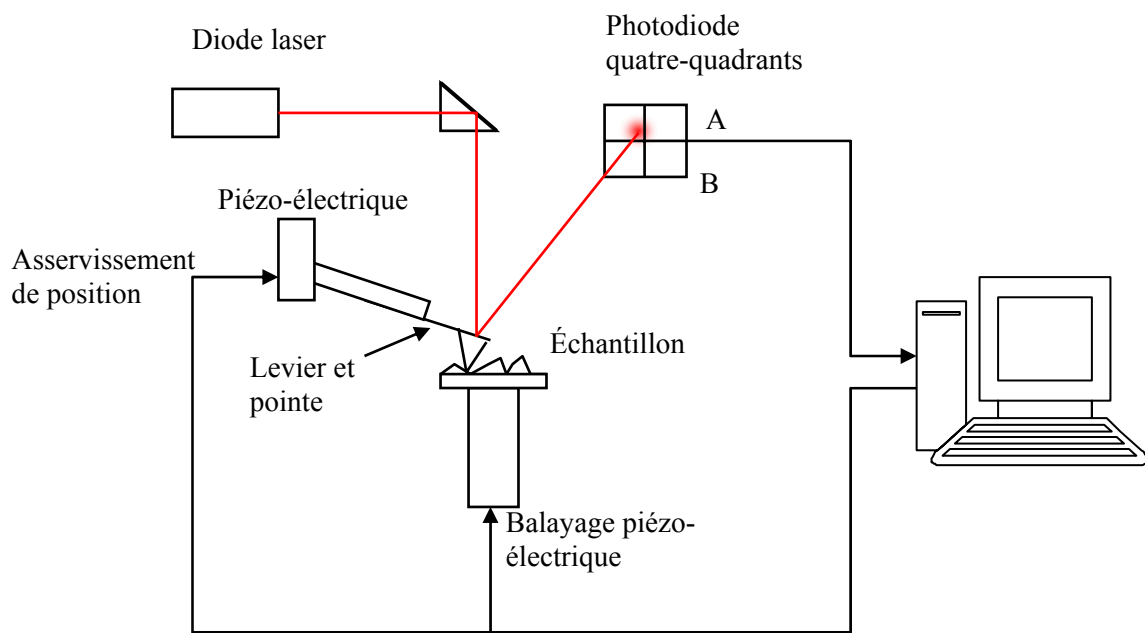


Figure 2-3 : Schéma de principe du microscope AFM montrant la détection de la déflexion du levier par faisceau laser réfléchi vers un détecteur quatre-quadrants

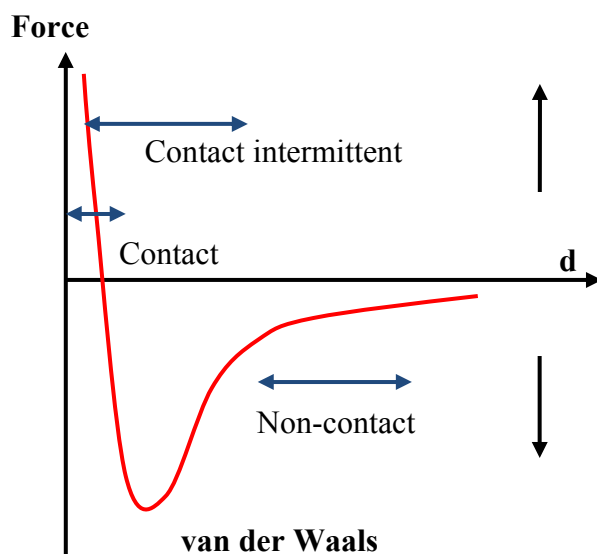


Figure 2-4 : Force interatomique en fonction de la distance pointe-surface.

Voici les différents modes de fonctionnement que comprend un microscope AFM :

- Le mode *contact* : Dans ce mode, la pointe se rapproche de la surface de l'échantillon jusqu'à ce que la force entre les atomes de la pointe et les atomes situés à la surface devienne répulsive (Figure 2-4). Cette force crée une déflexion du levier et sera mesurée par la photodiode. La variation des forces

de répulsion imposée par les reliefs est enregistrée pour constituer l'image topographique.

- Le mode *non-contact* : Dans ce mode, la pointe vibre verticalement à la distance de 5 à 15 nm au-dessus de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence propre. En fonction de la hauteur moyenne de la pointe, la force attractive, représentant une perturbation pour les oscillations, modifie l'amplitude, la phase et la fréquence de la vibration. Cette modification est détectée par l'électronique d'excitation qui fournit le signal électrique servant à la régulation ; une consigne permet de maintenir constante la hauteur moyenne de la pointe. Le principal avantage de ce mode est l'absence de contact entre la pointe et la surface ce qui préserve la qualité de la pointe. En revanche, la sensibilité de la force attractive (en fonction de la hauteur de la pointe) est beaucoup plus faible que la celle de la force de déflexion utilisée dans le mode contact. En conséquence, la qualité de l'image n'est pas aussi bonne que celle obtenue en mode contact. De plus, la présence d'une couche de vapeur à la surface sous conditions ambiantes peut piéger la pointe si l'amplitude de vibration de celle-ci n'est pas suffisamment grande.
- Le mode *contact intermittent* (« *tapping mode* ») : La pointe vibre ici à une très faible distance de la surface au point qu'elle « touche » celle-ci dans sa position la plus basse. Elle est, donc, en contact intermittent. La nature de la force pointe - surface varie de l'attraction à la répulsion (Figure 2-4). L'amplitude de la vibration fournit à la fois la consigne de la hauteur moyenne de la pointe et est asservie pour maintenir cette même hauteur constante. Le mode du contact intermittent donne une qualité d'image aussi bonne que le mode contact tout en s'affranchissant des problèmes d'endommagement, d'adhésion ou de faible sensibilité propres aux modes contact ou non-contact.

II. Spectromètre Raman

Le deuxième appareil composant notre instrument est le spectromètre Raman. D'après la théorie présentée dans le chapitre 1 (I.A), il faut effectuer une analyse

spectrale de la lumière diffusée par le matériau pour obtenir son spectre Raman. Un spectromètre Raman comprend donc :

- Une source laser focalisée sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée.
- Une optique de collection de la lumière diffusée.
- Un dispositif d'analyse spectrale (spectrographe, réseau de diffraction...)
- Un détecteur de rayonnement.
- Un système électronique d'acquisition et de traitement du signal.

Le schéma de principe d'un spectromètre Raman travaillant en rétrodiffusion est le suivant :

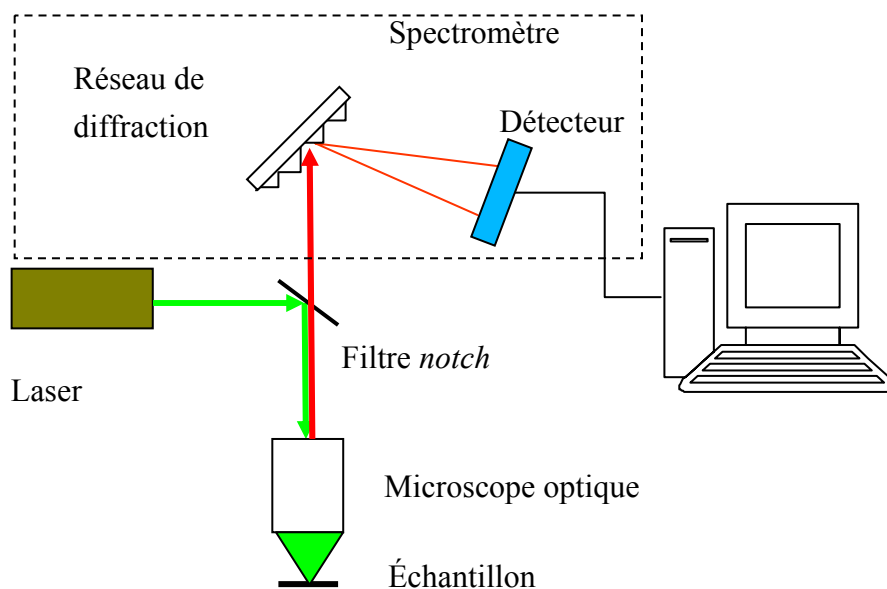


Figure 2-5 : Schéma de principe du spectromètre Raman (voir description dans le texte).

Le laser est focalisé sur la zone souhaitée de l'échantillon par un microscope optique « classique ». Le même microscope est utilisé pour la collection du signal Raman. Le filtre « *notch* » joue un rôle important : il s'agit d'un filtre coupe bande à la fréquence de la raie laser excitatrice utilisée ; il sert donc à éliminer la diffusion Rayleigh. Le signal, débarrassé de la diffusion élastique, est ensuite dispersé par le

réseau de diffraction, puis est mesuré (le plus souvent) par un détecteur CCD (*charge-coupled device*), et finalement traité par l'ordinateur.

III. Description du montage expérimental (AFM/STM-Raman)

Dans les parties précédentes, nous avons présenté le principe des microscopies à sonde locale, AFM/STM, ainsi que le spectromètre Raman. Nous allons maintenant présenter le développement du montage expérimental « combiné » AFM/STM-Raman.

Le principe de départ est de focaliser le faisceau laser du spectromètre Raman sur la pointe AFM (ou STM) positionnée sur la zone de l'échantillon à analyser, comme représenté dans la Figure 1-11 du premier chapitre. Tout en étant reliés optiquement, mécaniquement et informatiquement, les deux appareils jouent des rôles « indépendants » : l'AFM contrôle la position et l'interaction entre la pointe et la surface, tandis que le spectromètre illumine le matériau autour de la pointe et collecte le signal Raman émis.

A. Le choix de la configuration

Après avoir étudié la bibliographie concernant les différentes configurations TERS (voir le premier chapitre), nous avons choisi la configuration en rétrodiffusion oblique en raison des arguments suivants:

- Elle permet de sonder des échantillons opaques.
- Elle permet un contrôle de la polarisation du rayonnement (par rapport à une configuration où le faisceau incident est normal à la surface).
- Elle permet d'utiliser les pointes AFM à levier standard (commerciallement disponibles).
- Elle permet la caractérisation des échantillons de grande taille (avec l'AFM XE-100, l'échantillon peut avoir un diamètre dépassant les 10 cm).

Cette configuration a aussi les inconvénients suivants :

- La taille de la tache laser est plus grande que celle dans les deux autres configurations courantes, transmission et rétrodiffusion normales, à cause de l'angle d'incidence oblique. En conséquence, le volume illuminé, générant du « champ lointain », est plus grand. (cet inconvénient a été discuté dans le premier chapitre, section 4.B)
- La pointe empêche le faisceau d'illuminer la partie du matériau situé derrière elle (« effet d'ombrage »).

Après une étude très approfondie du marché et le lancement d'un appel d'offres, nous nous sommes arrêtés sur l'AFM modèle XE-100 de marque PSIA (Corée), à coupler avec le spectromètre Labram HR 800, de HORIBA Jobin-Yvon. Dans la suite, nous allons décrire successivement les différentes parties de l'instrument AFM/STM-Raman, à savoir l'AFM XE-100, le spectromètre Raman Labram 800 et le couplage opto-mécanique, dont le schéma de principe est montré dans la Figure 2-6

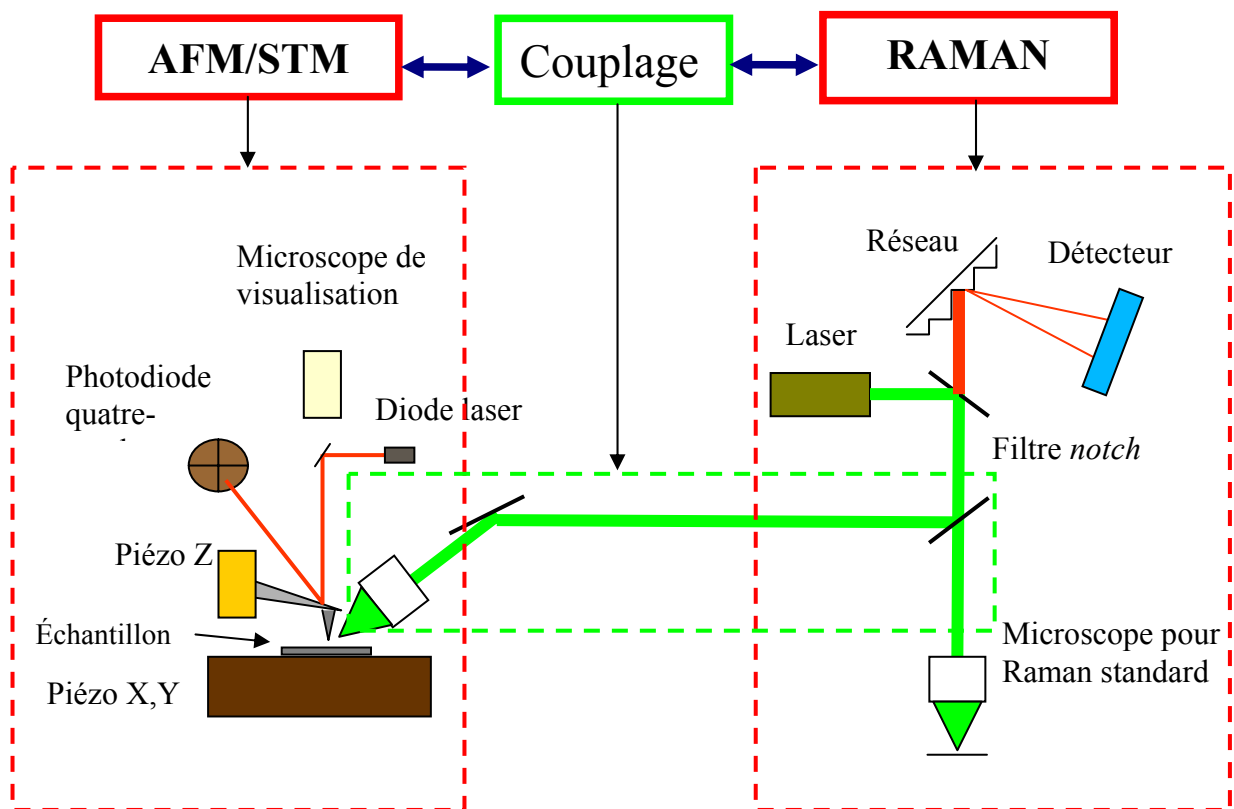


Figure 2-6 : Schéma principe de l'appareil AFM/STM-Raman.

B. Description de l'AFM/STM XE-100

Le principe de l'AFM (et du STM) a été présenté dans le premier paragraphe du chapitre. Ici, nous ne discutons que les propriétés propres à notre AFM/STM. Les spécificités du modèle XE-100 sont les suivantes :

- Le scanner piézoélectrique Z (déplaçant verticalement la pointe) fonctionne indépendamment du scanner piézoélectrique X-Y (déplaçant horizontalement la table de l'échantillon) (Figure 2-7 b). Cette séparation résout le problème de "cross-talk" (interférence) entre les scanners et permet une meilleure précision du balayage, ainsi qu'une vitesse accrue du positionnement suivant Z (ou "Z-tracking"). Un échantillon de grande taille peut être ainsi caractérisé à haute vitesse de balayage.
- La tête AFM peut être facilement déplacée (Figure 2-7 c), le changement de pointe, pré-montée sur un support métallique, se fait aisément.

- La visualisation par le microscope en position verticale (objectif 20×) permet d'observer la pointe par-dessus (Figure 2-7 d).

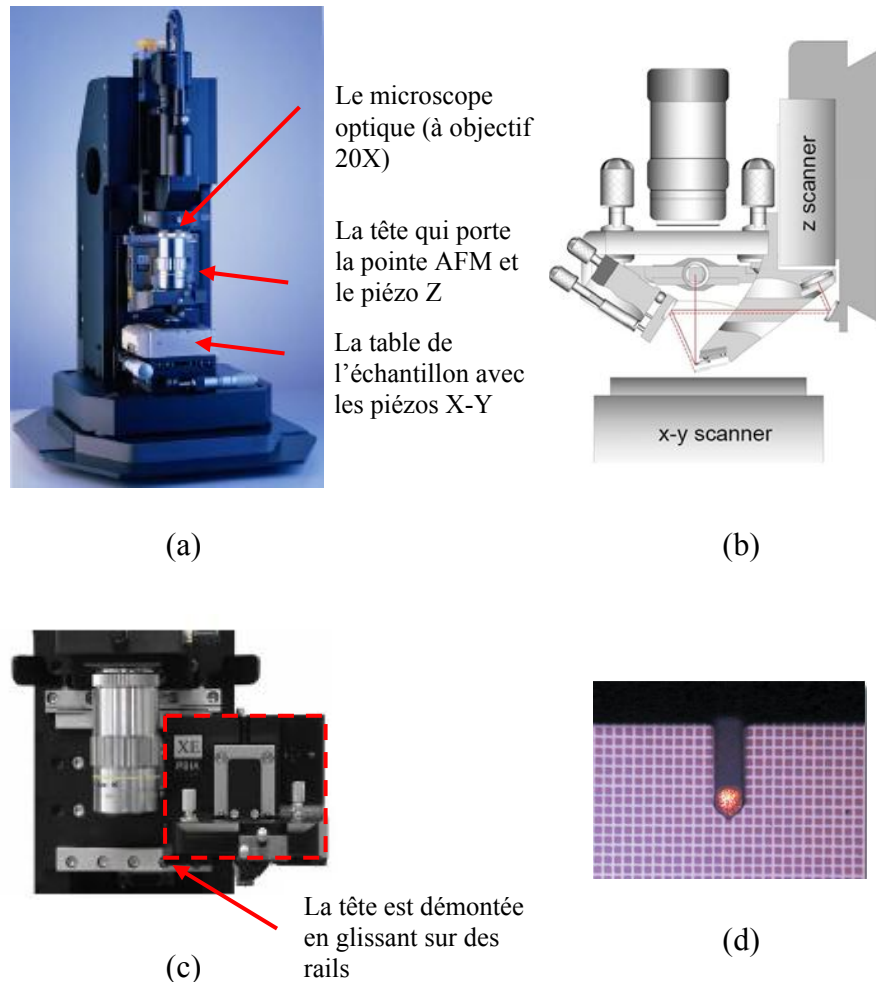
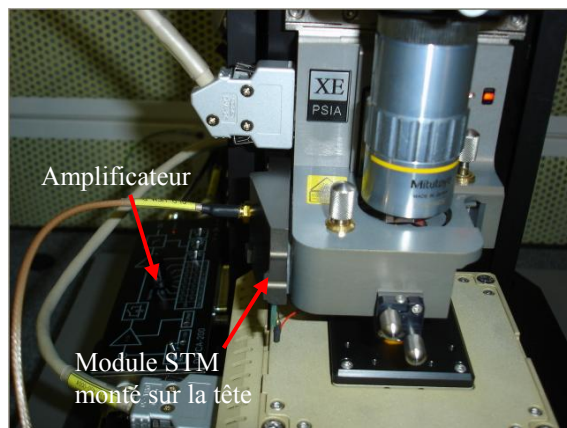


Figure 2-7: a) Photographie de XE-100 ; b) Schéma de la tête AFM vue de côté – Les piézos Z et X-Y sont séparés ; c) La tête AFM vue de face ; d) Le levier (la pointe est située en dessous) vu par l'objectif du microscope vertical (20×) de visualisation.

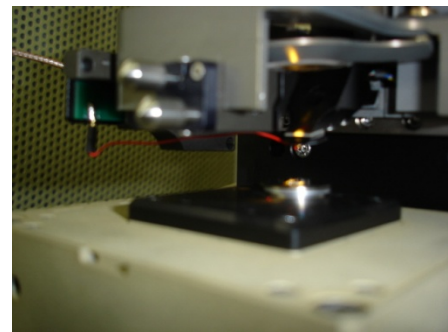
Dans la deuxième partie du projet, en plus des fonctionnalités AFM, nous avons implémenté un module STM de PSIA dans notre système. Le développement a commencé en juillet 2006, avec l'arrivée du Dr. G. Picardi dans le groupe. Le développement et les tests ont pris environ six mois et l'appareil complet AFM/STM-Raman a été opérationnel en décembre 2006. Dans le mode STM, la pointe est reliée à un préamplificateur externe et le courant tunnel circulant entre la pointe et

l'échantillon est amplifié, puis mesuré par la même électronique de contrôle PSIA (Figure 2-8). Ce courant sert à l'asservissement de la distance pointe - surface. Le logiciel a été mis à jour pour contrôler le module STM. Par la suite, nous utiliserons le sigle "AFM" pour désigner l'AFM XE-100 avec le module STM rajouté.

En plus de ses caractéristiques techniques avantageuses, l'AFM XE-100 a été également choisi en raison de la volonté de collaboration manifeste de la société PSIA. Cet argument s'est révélé d'une importance primordiale, car nous avons eu besoin d'adapter mécaniquement le microscope XE-100 au couplage optique le reliant au spectromètre Raman ; l'adaptation de la tête AFM a été ainsi faite par le fournisseur lui-même.



(a)



(b)

Figure 2-8 : (a) Photographie de la tête AFM avec, en place, le module STM relié à son préamplificateur. (Le signal de l'amplificateur va à l'entrée du contrôleur AFM.) (b) La pointe STM montée et connectée (par le fil rouge) au préamplificateur.

C. Description du spectromètre Raman Labram 800 :

Un spectromètre Raman à haute résolution, le Labram 800 de HORIBA Jobin Yvon, a été utilisé dans ce travail. Ce spectromètre contient plusieurs réseaux de diffraction commutables – 300 lignes/mm, 600 lignes/mm et 1800 lignes/mm – avec une distance focale de 800 mm. Le spectromètre possède un microscope confocal avec trois objectifs d'agrandissement 10×, 50× et 100× et une caméra CCD (1024 × 256

pixels de 26 μm). La précision spectrale obtenue est, à titre d'exemple, de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ avec le réseau à 1800 lignes/mm dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 450 nm et 850 nm.

Deux lasers sont disponibles dans notre système : un laser He-Ne à 633 nm interne au spectromètre et un laser Argon accordable (raies à 514 nm, 488 nm et 457 nm) de chez Melles Griot rajouté par la suite.

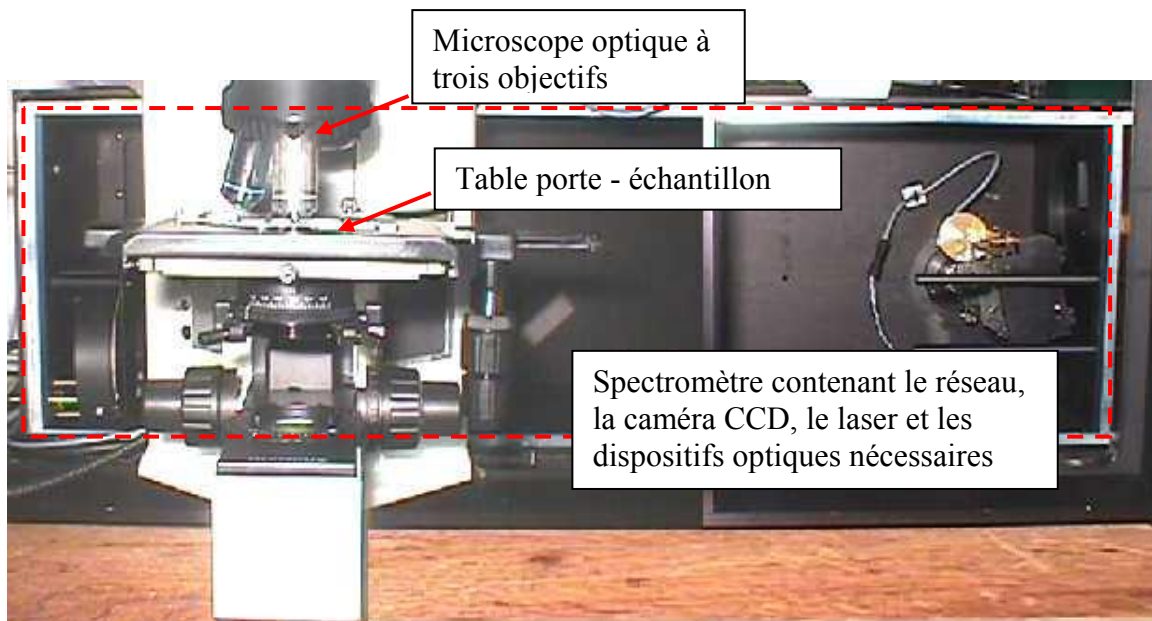


Figure 2-9 : Spectromètre Raman à haute résolution Labram HR 800 (HORIBA Jobin Yvon)

D. Modification de la tête AFM et réalisation du couplage opto-mécanique

Le but du couplage opto-mécanique est d'exporter le faisceau d'excitation du spectromètre de Raman jusqu'à l'AFM, de le focaliser sur l'extrémité de la pointe AFM et de récupérer la rétrodiffusion Raman par la même voie optique pour son analyse par le spectromètre. Ceci est schématiquement présenté dans la Figure 2-6 en début de section.

Pour réduire la contribution du champ lointain dans le signal total, il faut réduire la taille latérale de la tache laser sur la surface de l'échantillon ce qui amène à utiliser un objectif de plus grande ouverture numérique (ON) possible. Or, l'ON d'un

objectif dépend de sa taille, de même que de sa distance de travail (voir le premier chapitre).

Par ailleurs, dans notre configuration à rétrodiffusion oblique, nous avons été confrontés à deux contraintes purement mécaniques : 1. l'objectif ne doit pas toucher la tête AFM et 2. la tête AFM doit être située entièrement au-dessus de la surface de l'échantillon pour pouvoir caractériser des échantillons de grande taille latérale. Or, de façon générale, les objectifs à grande ON ont une distance de travail petite, typiquement de l'ordre du millimètre, et leur demi-angle d'ouverture α est proche de 90° . Il est mécaniquement impossible de rapprocher de la pointe un objectif de ce type (Figure 2-10 a).

Par conséquent, il nous fallait un objectif à grande distance de travail, typiquement de quelques dizaines de mm. Cette catégorie d'objectifs (appelée aussi *long working distance* ou LWD) a des ON d'environ 0,4 - 0,5 ce qui correspond à un demi-angle d'ouverture α de l'ordre de 25° . Mais la seule utilisation d'un objectif à grande distance de travail ne résout pas les problèmes posés par les contraintes mécaniques. En effet, comme le montre la Figure 2-10(a), l'espace disponible entre la tête AFM et la surface de l'échantillon permet l'installation d'un objectif à angle d'ouverture ($2\times\alpha$) de 15° à peine (correspondant à $ON = 0,13$). Il a été donc obligatoire de modifier mécaniquement la tête AFM afin de pouvoir approcher suffisamment l'objectif de la pointe.

La modification de la tête AFM, résultant de nombreuses discussions avec PSIA, est illustrée dans les Figures 2-10 b et 2-11. Une partie latérale de la tête a été découpée et évidée afin de laisser place pour l'objectif. Tous les blocs mécaniques et électroniques contenus dans la tête ont été déplacés dans la partie opposée de celle-ci. Cette modification a permis de ramener un objectif LWD avec demi-angle d'ouverture α de $\sim 30^\circ$ (Figure 2-11 b). Il est à noter que cette tête AFM modifiée est aujourd'hui commercialisée par PSIA.

Ainsi, nous avons choisi un objectif LWD qui tire profit de l'espace libéré par la modification de la tête, tout en restant en dessus de la surface de l'échantillon

(Figure 2-11 b). Il s'agit d'un objectif LWD standard de la société Olympus avec $d = 15 \text{ mm}$ et $ON = 0,45$.

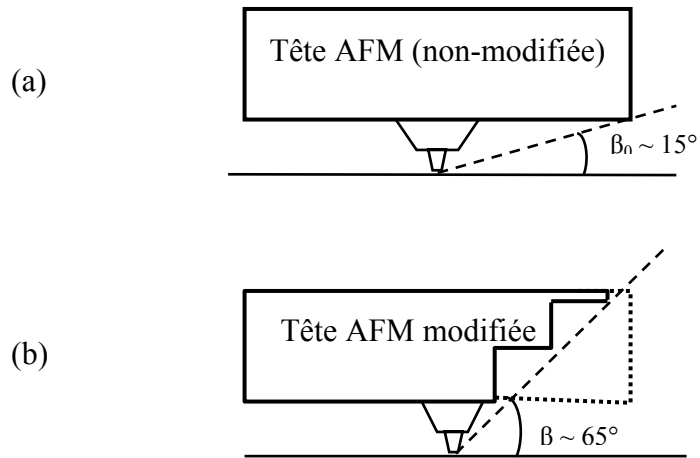


Figure 2-10 : (a) Espace entre la tête et la surface de l'échantillon. (b) La découpe nécessaire pour approcher un objectif LWD.

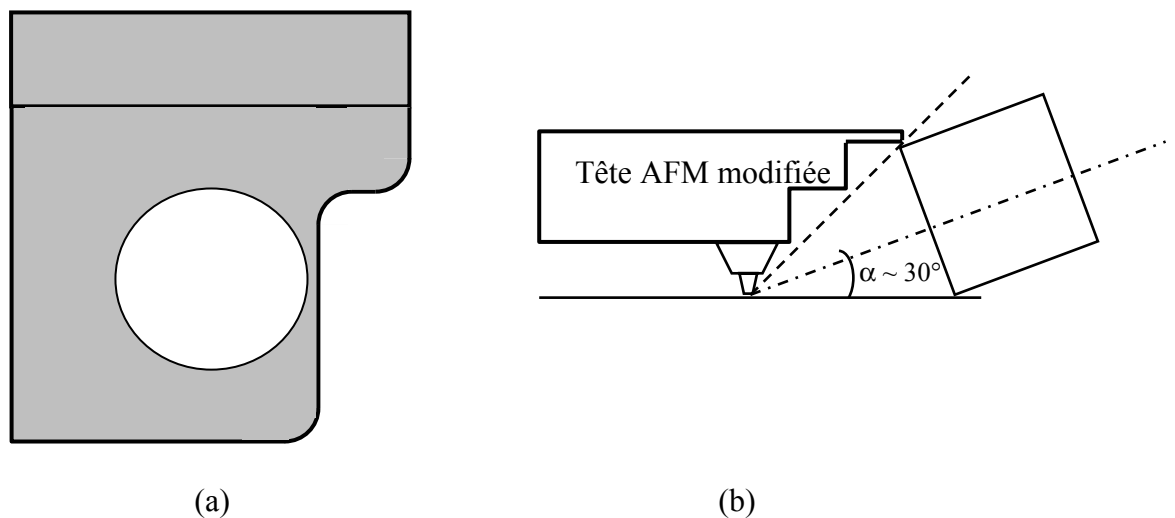
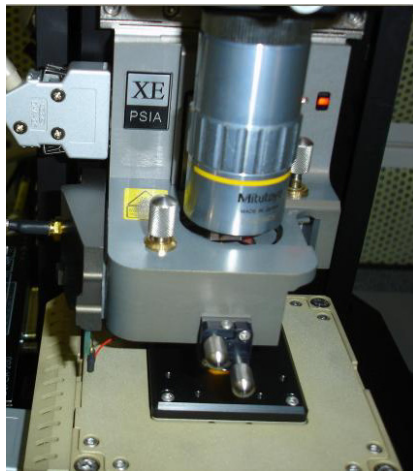
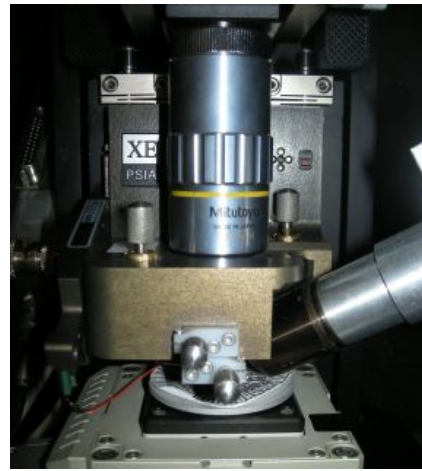


Figure 2-11: (a) Schéma de la tête modifiée vue par dessus. (b) Schéma de la tête modifiée avec l'objectif vu par le côté.

La Figure 2-12 présente une photographie de la tête AFM, modifiée pour notre application Raman.



(a)



(b)

Figure 2-12: a) Tête AFM modifiée ; b) Avec l'objectif LWD *Olympus* en place

Nous voyons que la coupe de la tête AFM est suffisamment large, de sorte que l'objectif peut être introduit facilement tout en étant au dessus de la surface d'échantillon.

E. Le couplage opto - mécanique

Une fois la tête AFM modifiée et l'objectif LWD disponibles, nous avons conçu et réalisé un système de couplage opto-mécanique qui conduit le faisceau laser du spectromètre à l'objectif. Le même objectif - et chemin optique - sont utilisés pour acquérir le signal Raman rétrodiffusé. En plus de sa fonction purement « optique », le couplage doit être capable de déplacer précisément l'objectif par rapport à l'AFM afin de permettre la focalisation du faisceau laser sur la pointe. Le schéma de principe de l'expérience est présenté dans la Figure 2-13.

Le couplage se pose sur la table antivibratoire du microscope AFM et est indépendant mécaniquement du spectromètre Raman. Pour le déplacement de l'objectif par rapport à la tête, nous avons utilisé quatre déplacements micrométriques manuels identiques (notés par P1, P2, P3, P4 dans la Figure 2-14) de la société Owis avec un parcours de 12 mm et une précision de 0,5 μm . Le chemin optique comporte également trois miroirs de renvoi (notés par M1, M2, M3) et un rotateur (noté par R)

de Owis qui permet de changer légèrement l'angle d'incidence. Les trois premiers déplacements déplacent le couplage optique le long des axes X, Y, Z alors que le dernier permet de régler la distance objectif – pointe par un mouvement axial.

Les miroirs et les déplacements sont assemblés selon le principe suivant : chaque déplacement, P1, P2 ou P3, est couplé à un miroir respectif, M1, M2 ou M3. Ainsi, le mouvement P_i déplace le miroir M_i , de même que le reste du parcours optique après réflexion sur M_i , suivant la direction du faisceau laser arrivant sur M_i . Le dernier mouvement P4 déplace l'objectif le long de l'axe optique pour la focalisation (AXE). De cette manière, les alignements sont indépendants l'un de l'autre : l'alignement dans la direction X ne modifie pas ceux de Y et de Z, etc.

Enfin, le rotateur R sert à affiner l'angle d'incidence en fonction de l'espace disponible pour l'objectif. Une fois trouvé, l'angle est définitivement fixé ; il est égal à 65° dans notre instrument.

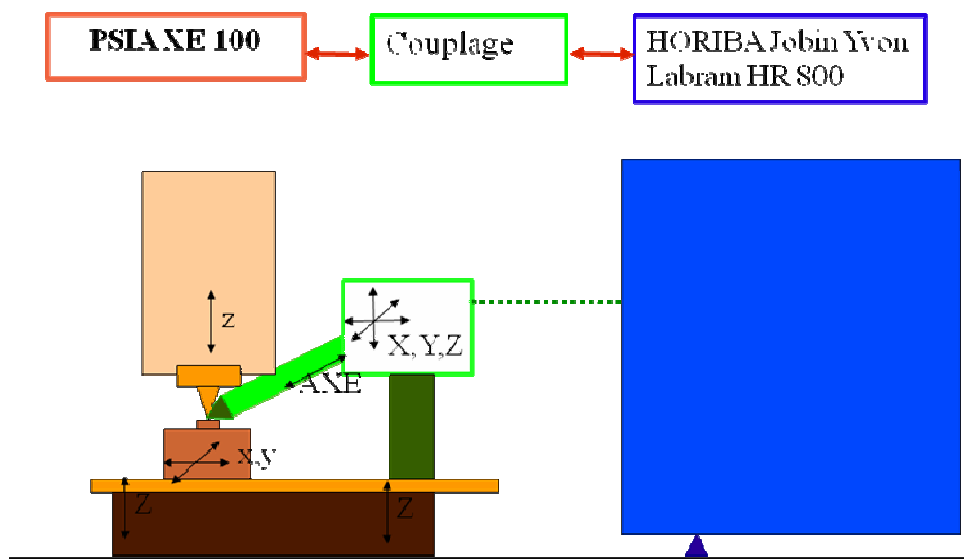


Figure 2-13 : Schéma de principe du couplage opto-mécanique

X, Y, Z, AXE : déplacements micrométriques d'alignement ;
x, y, z : actionneurs piézoélectriques de déplacement de l'AFM.

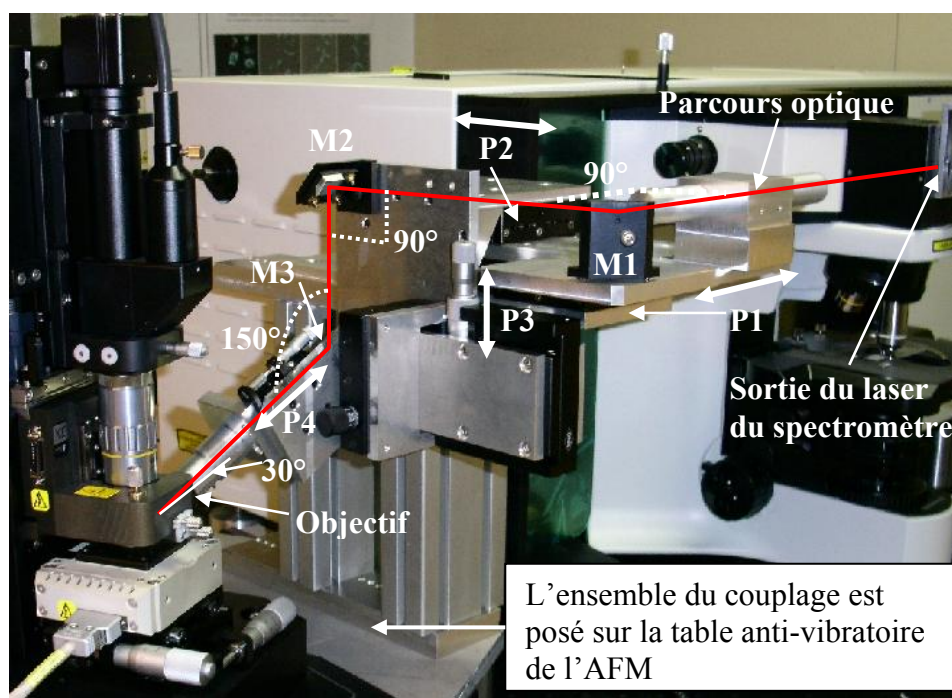


Figure 2-14: Photographie du couplage opto-mécanique mis en place.

Un autre avantage de ce couplage en oblique est la possibilité d'obtenir une image de côté de la pointe à travers l'objectif. Cette image est très utile lors de l'alignement du faisceau laser sur la pointe, comme nous le verrons dans la partie suivante.

Le premier couplage opto-mécanique utilisé dans notre laboratoire présente, en revanche, un problème de stabilité (l'alignement se dégrade après un certain temps de fonctionnement). Toute perturbation de l'interaction pointe-échantillon-rayonnement résulte dans des variations importantes de l'exaltation du champ local, pouvant atteindre un, voire deux ordres de grandeur pendant le balayage. Les sources d'instabilité peuvent être des vibrations (ou perturbations) mécaniques ou acoustiques, en particulier les vibrations générées par le ventilateur de refroidissement du laser Ar. De même, des dérives mécaniques « lentes » à l'intérieur des platines résultent dans une défocalisation ou désalignement du faisceau laser par rapport à la pointe. L'équipe R&D de HORIBA Jobin Yvon travaille actuellement sur ce problème et a obtenu des améliorations nettes sur les versions suivantes de l'appareil.

F. Alignement du faisceau laser sur la pointe

Une fois le couplage monté sur la table anti-vibration de l'AFM comme montré dans la Figure 2-14, nous pouvons aligner le faisceau laser sur la pointe AFM. Deux procédures d'alignement sont à distinguer :

1) Alignement préliminaire

Cette étape est effectuée lors de l'installation et/ou après des changements instrumentaux importants (changement de longueur d'onde laser, changement de l'objectif, changement de pièces optiques du couplage, changement du système de pointe, ...).

1. La hauteur du couplage opto-mécanique étant fixée (par rapport à l'AFM) pour que la distance objectif - échantillon soit autour de la distance de travail de l'objectif (15 mm), il nous faut régler la hauteur du spectromètre Labram (par des pieds réglables) afin que le faisceau laser sortant du Labram arrive bien au centre du premier miroir M1 du couplage.
2. La position de l'AFM (et, donc, celle du couplage) est alignée pour que le faisceau laser sortant du Labram arrive parallèlement à l'axe de déplacement du premier mouvement P1, selon le principe de disposition des mouvements décrits dans la section précédente.
3. La position des miroirs M1, M2 et M3 est ajustée pour que le faisceau laser arrive à peu près au centre de chaque miroir M2, M3 ainsi que de l'objectif.
4. Il faut ensuite vérifier l'alignement du laser à l'intérieur du spectromètre Raman : pour ce faire, nous utilisons l'objectif standard du Labram (100×) et vérifions la confocalité, ainsi que la position du faisceau laser en mesurant un échantillon test de silicium cristallin posé sur la table d'échantillon standard du Labram.

Les deux dernières étapes sont, d'habitude, refaites après un temps de fonctionnement d'environ 3 mois, temps au bout duquel le désalignement « accumulé » devient important.

2) Alignement précis :

Cette procédure est effectuée à chaque mesure afin de focaliser le faisceau laser à l'extrémité de la pointe et comporte les étapes suivantes :

1. L'échantillon est monté sur la table AFM, la tête est retirée pour un pré-alignement. L'objectif 20× du microscope optique de visualisation de l'AFM est focalisé sur la surface d'échantillon. On focalise le laser sur l'échantillon à l'aide des déplacements micrométriques Z et AXE en visualisant la tache par le microscope et, éventuellement, en maximisant le signal Raman si ce dernier est suffisamment intense en champ lointain. Une fois cette focalisation faite, on fixe les positions des mouvements Z et AXE.
2. La tête AFM, avec sa pointe, est remontée, puis rapprochée de la surface de l'échantillon (jusqu'à la visualisation nette du levier de la pointe à travers le microscope optique). On déplace la tache laser à l'aide des déplacements X et Y sous le levier, à la position supposé de la pointe AFM (des franges de diffraction apparaissent alors sur la tache du laser) (Figure 2-15 a). Puis, on coupe le laser avant de passer à l'étape 3.
3. L'approche finale de la pointe se fait en mode automatique AFM, tout en surveillant à travers l'objectif oblique du couplage opto-mécanique (celui-ci permet, en effet, de visualiser à la fois la surface et l'extrémité de la pointe). Juste avant le contact de la pointe avec l'échantillon, on voit l'image de la pointe apparaître, accompagnée de son image réfléchiée sur la surface de l'échantillon (Figure 2-15 b). A ce stade, on arrête l'approche pour un ajustement fin de la tache laser.
4. A l'aide des mouvements X et Y, on fait coïncider le point de contact (réel ou extrapolé) entre la pointe et son image réfléchiée avec le point de focalisation du laser Raman (sur le spectromètre Labram, ce dernier point est marqué sur l'image quadrillée de l'échantillon créée par le logiciel de pilotage) (Figure 2-15 c).
5. Une fois la pointe en contact, on peut vérifier l'alignement en rallumant le faisceau laser (à une faible intensité) et en détectant la présence d'une image de diffraction produite par l'extrémité de la pointe (si le laser

« couvrir » bien l'extrémité de la pointe, des cercles de diffraction, visibles sur la Figure 2-15(d), apparaissent à l'image).

Comme on peut le voir par la description ci-dessus, le processus d'alignement de l'appareil AFM-Raman champ proche (ou AFM-TERS) est relativement délicat, mais direct et intuitif à l'aide des deux caméras disponibles, celle de l'AFM et celle du spectromètre. Ce réglage demande une certaine expérience de la part de l'opérateur.

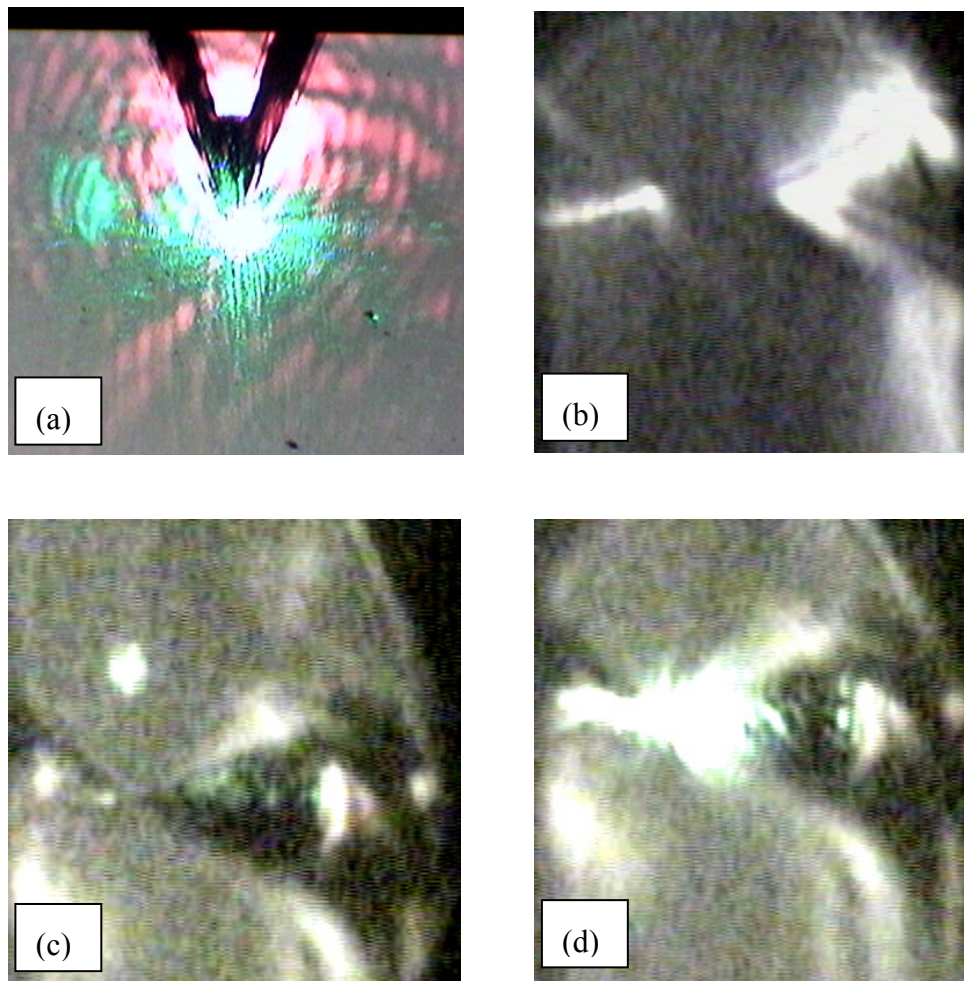


Figure 2-15 : a) Le levier vu par le microscope de l'AFM. La tache laser est déplacée approximativement à la position de la pointe ; b) La pointe (à gauche) et son image réfléchiée sur la surface de l'échantillon (à droite) ; c) La pointe est en contact avec l'échantillon mais le faisceau laser n'est pas bien aligné ; d) Une fois que le faisceau est bien aligné à l'extrémité de la pointe, on voit des cercles de diffraction apparaître.

G. Logiciel d'acquisition

Pour acquérir un spectre Raman champ proche sur un point donné de l'échantillon, il faut mesurer le signal diffusé total, c.-à-d. avec la pointe (après avoir effectué l'alignement décrit ci-dessus), et ensuite, mesurer le « Raman champ lointain » sans la pointe. Nous pouvons effectuer cette procédure de mesure à l'aide des logiciels dédiés aux deux appareils, le XEP de XE-100 et Labspec de Labram.

Cependant, lorsqu'on veut caractériser l'échantillon en plusieurs points discrets de façon automatique pour effectuer une cartographie, une synchronisation du déplacement des scanners piézoélectriques X, Y de l'AFM avec l'acquisition du signal Raman par le spectromètre est nécessaire. Les ingénieurs informaticiens de HORIBA Jobin Yvon et de PSIA ont travaillé de concert pour interconnecter les logiciels des deux appareils (spectromètre et microscope).

Ainsi, un module logiciel spécialement conçu permet de contrôler les déplacements des scanners X et Y de l'AFM de façon automatique, directement à partir du logiciel du spectromètre Raman, appelé Labspec. Les étapes pour réaliser une cartographie AFM-TERS sont les suivantes (Figure 2-16) :

1. On effectue les préparatifs habituels pour l'acquisition d'une image AFM « normale » : approche de la pointe, réglage des paramètres (« *set-point* » de l'asservissement ou courant tunnel suivant le mode, AFM ou STM ; vitesse de balayage, etc.) sur XEP (le logiciel pilotant d'AFM).
2. On lance une mesure AFM à partir de Labspec (le logiciel de LabRam) par un module "AFM" spécialement rajouté. Labspec acquiert l'image AFM avec les paramètres définis dans le logiciel XEP. L'image apparaît au fur et à mesure sur Labspec.
3. Une fois l'image topographique acquise, on peut choisir les points discrets pour la cartographie Raman souhaitée grâce à un outil de Labspec dédié (les points de mesure peuvent être répartis sur des lignes, des rectangles, au hasard etc.). On définit également le temps d'acquisition d'un spectre Raman, ainsi que tous les paramètres du spectromètre (largeur de fente d'entrée, choix du réseau, fenêtre spectrale...).

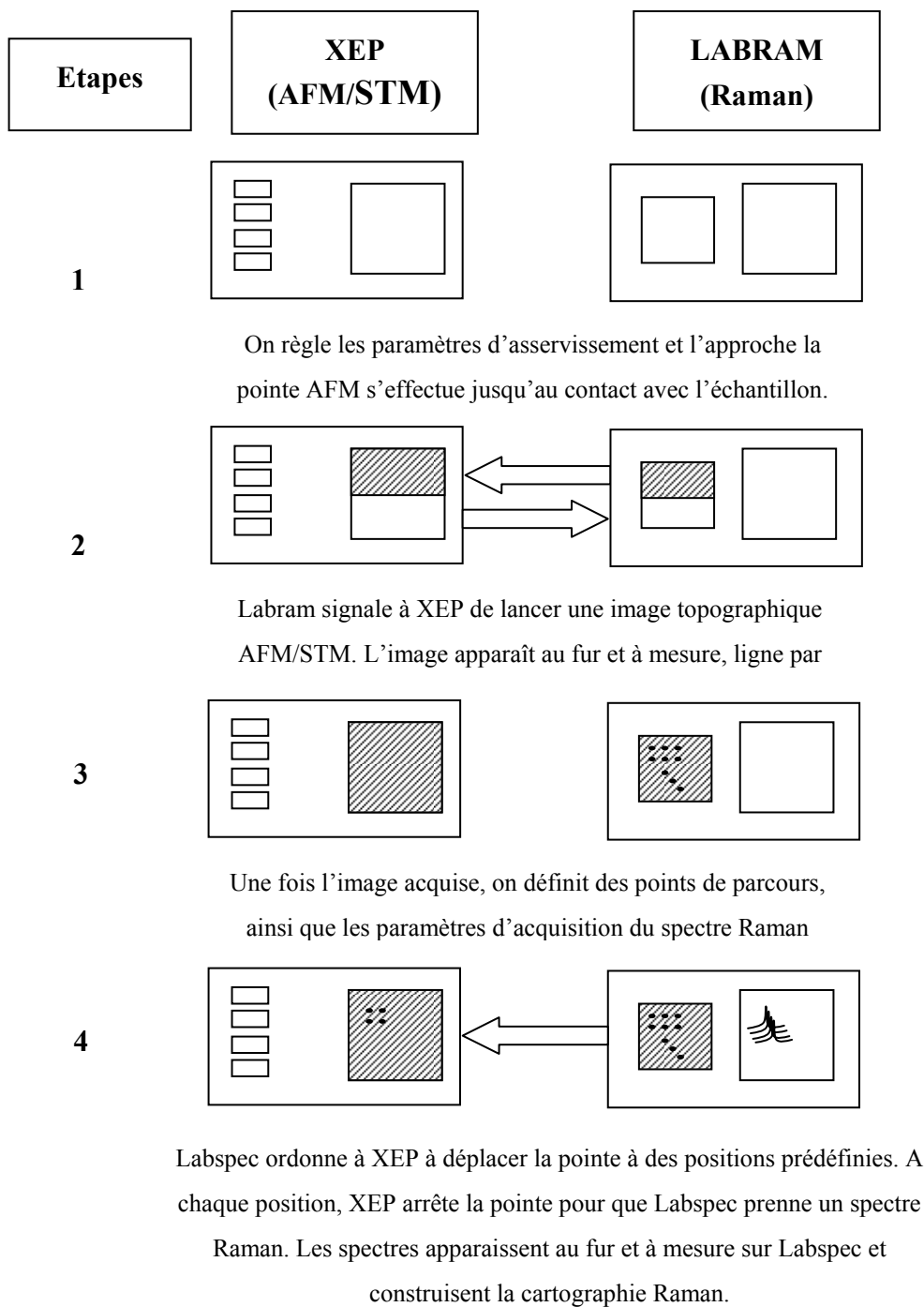


Figure 2-16 : Les étapes d'acquisition d'une cartographie AFM-Raman.

4. On lance la cartographie Raman : LabSpec signale à XEP de positionner la pointe (à l'aide des scanners piézoélectriques X, Y de l'AFM) sur un point donné de l'image topographique. Une fois XEP arrivé sur le point, un signal est renvoyé à LabSpec afin d'acquérir le spectre Raman. Après l'acquisition, LabSpec repositionne la pointe (à travers le signal envoyé à XEP) sur un nouveau point, etc.... Le temps total entre deux points cartographiques successifs est la somme de trois temps : le temps d'acquisition du spectre Raman, le temps de déplacement de la pointe par les piézoélectriques et le temps de communication entre les logiciels des deux appareils.

Il faut noter que, pour réaliser une cartographie Raman en champ proche, le problème de la stabilité de la mesure (voir section E) se pose de manière très sérieuse. En conséquence, il est essentiel de réduire le temps de mesure au minimum possible. Le temps d'acquisition d'un spectre Raman (appelé aussi « temps d'intégration ») dépend, bien sûr, du niveau d'exaltation du champ proche et il faut un temps suffisant pour atteindre un rapport signal sur bruit acceptable. Le temps de fonctionnement (la communication entre deux appareils, le temps de déplacement des piézoélectriques,...) devrait également être minimisé. Actuellement, il est de l'ordre de 1 s / pixel. L'équipe R&D de HORIBA Jobin Yvon travaille toujours, étroitement avec PSIA, sur le problème de réduction du temps de communication. Une fois minimisé, ce temps devrait être négligeable par rapport au temps d'intégration.

H. Préparation des pointes AFM et STM

La préparation des pointes est d'une importance cruciale pour la réussite de l'expérience TERS. A l'heure actuelle, malgré quelques procédés empiriques plus ou moins répandus, il n'existe pas de procédure reproductible adoptée par tous les groupes. En effet, chaque groupe applique ses propres méthodes et les résultats obtenus sont souvent difficiles à qualifier et à comparer en termes de reproductibilité ou de pouvoir d'exaltation.

Nous avons deux types de pointes à préparer, les pointes pour le mode AFM (seules des pointes travaillant en mode contact ont été utilisées) et les pointes pour le mode STM.

1) Métallisation des pointes AFM

Les pointes AFM standard à levier sont disponibles commercialement. La grande majorité des pointes AFM est en silicium ou en nitrure de silicium et a, en général, la forme d'un cône ou d'une pyramide disposé(e) sur un levier. Nous avons travaillé préférentiellement avec des pointes dont la hauteur de cône est relativement grande et la largeur du levier, petite, pour éviter autant que possible l'effet d'ombrage du faisceau d'excitation. En même temps, les pointes doivent être suffisamment pointues pour une exaltation maximale. Nous avons choisi les pointes NCS17 en Si de la société *Mikromasch*, déjà recouvertes de 10 nm de Cr et de 20 nm d'Au.

Comme nous avons également étudié des échantillons à base de silicium, une pointe du même matériau ne pouvait pas être utilisée, car son propre signal Raman se confondrait avec celui de l'échantillon. Il existe, en effet, des pointes en nitrure de silicium (Si_3N_4) sur le marché ; cependant, les caractéristiques géométriques de celles-ci sont moins avantageuses pour les applications TERS. Il s'agit de pointes pyramidales à grand angle apical (jusqu'à 70°) et à une faible hauteur ($\sim 2,5 \mu\text{m}$). Nous avons également utilisé ce type de pointes (MSCT de la société *Veeco*).

La géométrie de ces deux types de pointes est présentée dans la Figure 2-17.

Afin de préparer une pointe « TERS-active » à partir d'une pointe AFM « standard », il faut déposer une couche ultramince métallique dont l'excitation de SP est proche de résonance à la longueur d'onde d'excitation utilisée (généralement, dans le visible). L'argent et l'or sont les deux métaux les plus utilisés, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. Nous avons travaillé avec ces deux métaux.

Les pointes NCS17 étant déjà recouvertes de 10 nm de Cr suivis de 20 nm d'Au, nous déposons encore 40 nm d'Ag ou d'Au pour les « activer ».

Pour ce qui est des pointes MSCT, nous déposons d'abord la couche d'adhésion de Cr de 10 nm, suivie d'une couche d'argent de 40 nm ou bien d'une couche d'or de 60 nm. Plusieurs dépôts ont été effectués sur chaque type de pointe afin de déterminer les valeurs « optimales » des épaisseurs (voir résultats du chapitre trois).

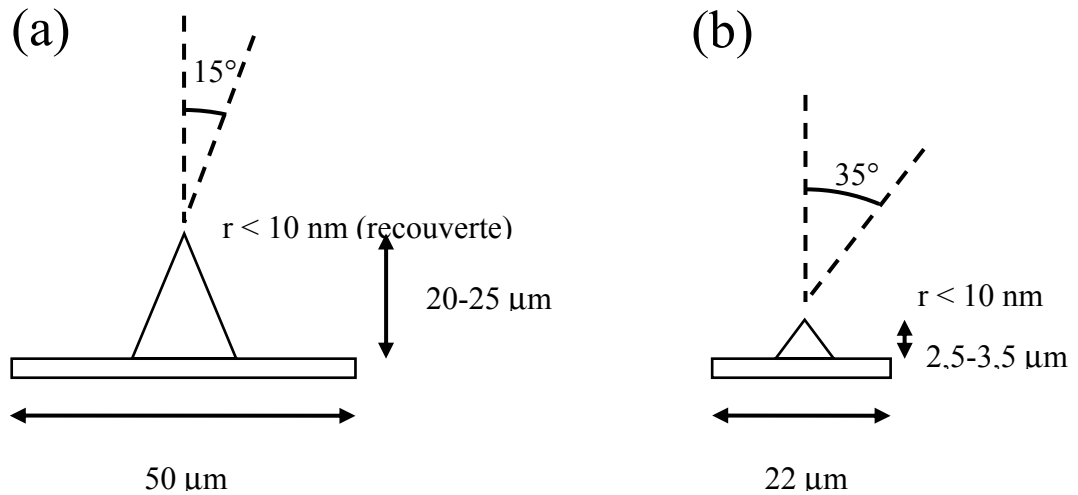


Figure 2-17 : Comparaison de la géométrie entre les pointes en mode contact AFM (a) NCS17 (*Mikromasch* - <http://www.spmtips.com>) et (b) MSCT (*Veeco* - <https://www.veecoprobes.com>).

La Figure 2-18 présente des images MEB de ces deux types de pointe.

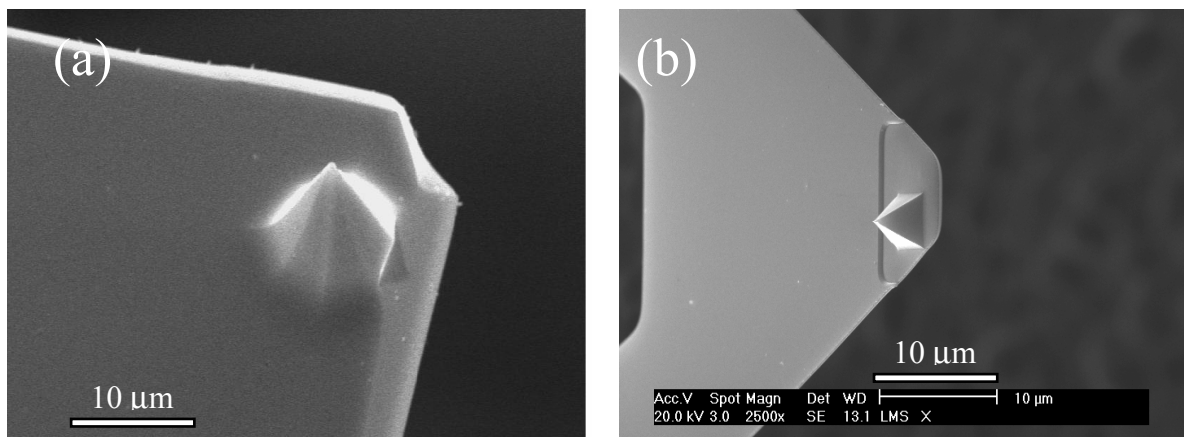


Figure 2-18 : Micrographies MEB de pointes (a) NCS17 (*Mikromasch*) et (b) MSCT (*Veeco*).

L'évaporation des couches métalliques est réalisée dans un évaporateur thermique au laboratoire LPICM. Le principe de l'expérience est simple : la pointe est suspendue à environ 40 cm au dessus de la source d'évaporation, dans un bâti pompé sous un vide de 10^{-6} bar. La source est constituée d'un creuset, chauffé électriquement, et contenant le métal à déposer. La vitesse de dépôt est surveillée par une balance à quartz. Le courant circulant dans le creuset est contrôlé pour maintenir une vitesse de dépôt de 1 à 2 Å/s pour ne pas déformer le levier. Afin de limiter la pollution à la surface des pointes une fois préparées, celles-ci sont soit utilisées dans la journée, soit stockées sous vide. La Figure 2-19 présente des images MEB d'une pointe *Veeco* MSCT après préparation. Le rayon de courbure à l'extrémité est de l'ordre de 60 nm.

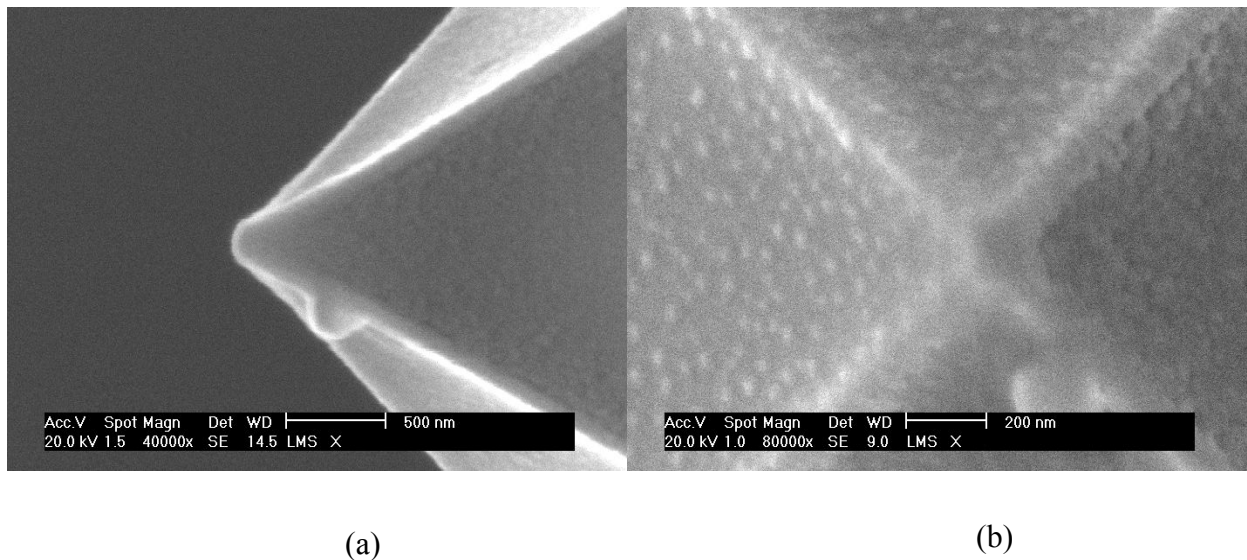


Figure 2-19 : Micrographies MEB d'une pointe *Veeco* MSCT avec une couche d'adhésion de Cr (10 nm), suivie d'une couche d'Ag (40 nm), (a) vue par le côté ; (b) vue par-dessus.

2) Fabrication des pointes STM

Les pointes STM sont fabriquées dans notre laboratoire par la méthode de gravure électrochimique (*Electrochemical Etching Method*)⁹³. Cette méthode, représentée schématiquement dans la Figure 2-20, consiste à graver par procédé électrochimique un fil mince d'or (diamètre de 0,25 mm) plongé dans une solution d'acide chlorhydrique aqueux (37 %) et d'éthanol. Le bout non immergé du fil est relié

à la borne positive d'une source de tension (2,5 V typiquement), et représente ainsi l'anode du système. Un cercle en acier, immergé à fleur de surface de la solution, joue le rôle de contre-électrode (cathode).

Lorsqu'une tension est appliquée, le fil d'or est gravé au niveau du ménisque présent en surface et formé à hauteur de la contre-électrode circulaire. Les réactions chimiques ayant lieu dans la solution sont présentées en détail dans la réf. [93]. La présence d'éthanol dans la solution permet de réduire la formation de bulles qui nuiraient à la morphologie souhaitée de la surface gravée.

La gravure continue jusqu'à ce que la partie immergée du fil se détache et plonge au fond de la solution. A cet instant, la tension est coupée automatiquement par un circuit électronique de contrôle afin d'éviter la sur-gravure (*overetching*) du fil. La pointe STM se forme à l'endroit de la coupure du fil.

La longueur de la partie immergée du fil (située sous le niveau de la contre-électrode) détermine la durée de la gravure, alors que la netteté de la coupure du fil conditionne la qualité de la pointe. Nous plongeons le fil de 2 à 3 mm dans la solution ce qui résulte en une durée de gravure de l'ordre de 7 à 8 min.

La Figure 2-21 montre l'image MEB d'une pointe STM en or obtenue par ce procédé. Le rayon de courbure à l'extrémité est de 30 nm et la reproductibilité de cette méthode est de 80 %. (Le bout de la pointe représente une contamination en carbone générée par le faisceau électronique.)

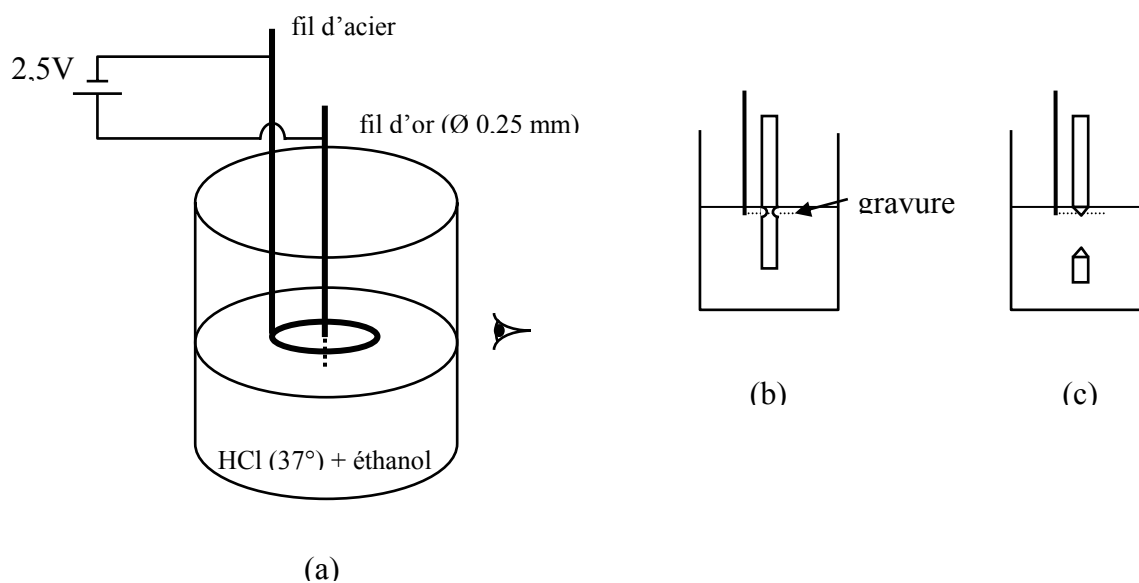


Figure 2-20: (a) Schéma de l'expérience de gravure des pointes STM ; (b) Le fil d'or est gravé. (c) La partie basse du fil se détache.

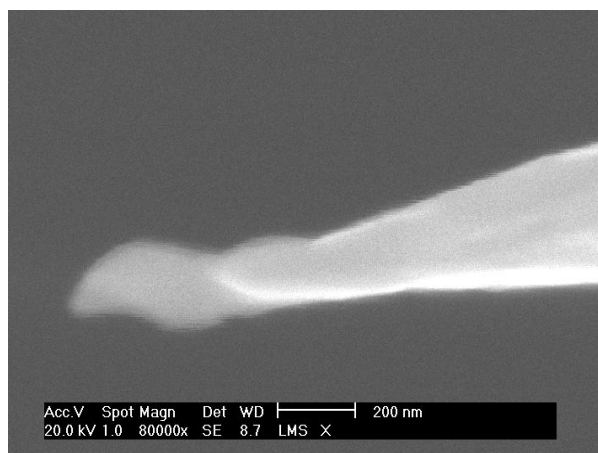


Figure 2-21 : Micrographie MEB d'une pointe STM en or.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le côté « instrumental » de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous avons présenté les principes de base des techniques et instruments utilisés: l'AFM, le STM, puis le spectromètre Raman. Ensuite, nous avons décrit la conception de l'appareil « combiné » AFM/STM-Raman, réalisé à partir d'un microscope à force atomique AFM/STM XE-100 de PSIA et d'un spectromètre Raman à haute résolution, le HR 800 de HORIBA Jobin Yvon. Le couplage opto-mécanique entre ces deux instruments a été présenté en détail : du choix de la configuration optique jusqu'à la réalisation finale. Il a été réalisé au sein de la société HORIBA Jobin Yvon par son équipe R&D et s'inscrit dans le projet de collaboration entre le LPICM et HORIBA Jobin Yvon. Les techniques d'élaboration des différents types de pointes, utilisées dans nos expériences TERS, ont également été présentées et commentées.

L'appareil ainsi construit a été utilisé dans tous nos travaux : mesures Raman en champ proche, décrites dans le chapitre 3 et caractérisation des contraintes dans des échantillons à base de silicium en Raman champ lointain, décrite dans le chapitre 4.

Chapitre 3. Les expériences en champ proche

SOMMAIRE

CHAPITRE 3. LES EXPERIENCES EN CHAMP PROCHE.....	87
I. MESURES AFM / STM – TERS.....	90
A. La relation entre le contraste mesuré et l'amplification.....	90
B. Echantillon CdS caractérisé en AFM-TERS.....	94
C. Echantillon de colorant BCB caractérisé en AFM-TERS.....	98
D. Echantillon de silicium cristallin caractérisé en AFM-TERS.....	100
E. Echantillon de colorant BCB caractérisé en STM-TERS.....	104
F. Comparaison entre les modes AFM - TERS et STM - TERS.....	106
II. OPTIMISATION DU CONTRASTE	108
A. Raman polarisé en configuration oblique.....	108
B. Motivation pour l'optimisation du contraste	112
C. Partie expérimentale	113
D. Minimisation du champ lointain à l'aide de l'analyseur	114
E. Optimisation à l'aide de l'azimut de l'échantillon.....	116
F. Discussion des résultats	120
III. MODELE PHENOMENOLOGIQUE DE LA POINTE	120
A. Modèle de l'exaltation de la pointe.....	121
B. Partie expérimentale	125
C. Résultats expérimentaux.....	125
D. Discussion du modèle.....	129
IV. CONCLUSION.....	131

Ce chapitre présente les premières mesures Raman en champ proche obtenues sur notre instrument décrit dans le chapitre précédent. Les expériences ont été réalisées en effectuant des paires de mesures, c'est-à-dire deux mesures consécutives, une avec la pointe en contact (« champ total ») et une autre avec la pointe retirée (« champ lointain »). Le facteur d'amplification est calculé à partir du contraste, le rapport mesuré du « champ total » sur le « champ lointain ». Nos premières mesures, effectuées en mode AFM – TERS, ont porté sur des échantillons de type « couche mince » en raison du plus faible volume du champ lointain sondé. Ainsi, une couche mince de CdS, de même qu'une couche de colorant organique, *brilliant cresyl blue* ou BCB, ont été caractérisées en utilisant des pointes recouvertes d'or ou d'argent. Une analyse de l'effet d'amplification de la pointe en fonction de la polarisation incidente a été effectuée sur l'échantillon de CdS. Le même type de pointes a été également utilisé pour mesurer des tranches de silicium cristallin orienté (001), échantillon de type massif (*bulk*), caractérisé par une forte composante du champ lointain dans le signal total entraînant un faible contraste. Pour valider le mode STM – TERS, l'échantillon de BCB a été utilisé. La couche de colorant a été déposée sur une couche d'or conductrice nécessaire au fonctionnement du mode STM. Une forte exaltation du champ proche du mode STM – TERS (par rapport au mode AFM – TERS) a été constatée et sera discutée. Notons que toutes les mesures ont été effectuées en Raman polarisé (une lame demi-onde a été introduite à la sortie du laser pour contrôler la polarisation du champ incident).

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à exploiter les propriétés de polarisation du signal Raman champ lointain - dans le but d'améliorer le contraste observé - en introduisant un analyseur sur le chemin optique du faisceau diffusé. Cette configuration particulière de Raman en champ proche polarisé peut augmenter le contraste apparent à travers la compensation du champ lointain, même si elle ne modifie pas physiquement le taux d'exaltation. Nous utilisons la théorie de Raman polarisé sur des cristaux, présentée dans le chapitre un, pour calculer le comportement du champ lointain en fonction des azimuts de lame et de l'analyseur, ainsi que de l'orientation de l'échantillon. L'optimisation de ces paramètres permet de minimiser le champ lointain et, par conséquent, d'optimiser le contraste observé.

En généralisant les résultats sur la compensation du champ lointain, nous avons proposé un modèle phénoménologique basé sur l'introduction d'un tenseur d'amplification décrivant l'interaction de la pointe avec le champ incident et diffusé. Ce tenseur caractérise totalement les propriétés polarimétriques de la pointe ; il a été trouvé être en très bon accord avec l'expérience.

Notons que, dans toutes les estimations du contraste présentées dans ce chapitre, nous avons négligé l'effet d'ombrage potentiellement introduit par les pointes (de type AFM ou STM). De ce fait, le contraste calculé est sous-estimé. Le facteur d'exaltation FE résultant le sera également.

I. Mesures AFM / STM - TERS

Nous commencerons cette partie expérimentale par l'estimation de l'amplification champ proche à partir du contraste observé, suivi par des mesures AFM / STM - TERS sur plusieurs types d'échantillons. Les performances des deux modes, AFM- Raman et STM-Raman, en termes d'exaltation sont comparées à la fin.

A. La relation entre le contraste mesuré et l'amplification

Le contraste, défini dans le premier chapitre, est directement lié à l'amplification du champ proche. La relation entre les deux dépend de la configuration et de l'échantillon caractérisé ^{67,68,69,92,91,89,101}. Dans cette partie, nous allons estimer l'amplification dans notre configuration instrumentale, proche de celle de D. Mehtani *et al.*⁹².

Lorsque la pointe se trouve très près de la surface, elle amplifie le champ local dans un volume que l'on suppose de diamètre d et de profondeur p et que l'on appelle « volume du champ proche » (Figure 3-1). L'hypothèse de base dans la définition de ce volume est que, en tout point, le champ proche a sensiblement la même intensité. Sous cette hypothèse, la dimension d caractérise la résolution spatiale de la technique et est souvent identifiée dans la pratique avec le diamètre de l'extrémité de la pointe. Le paramètre p est la profondeur de pénétration du champ proche dans l'échantillon,

dépendant de la nature de l'échantillon. La mesure précise de p a fait l'objet des études de plusieurs groupes ; l'estimation généralement acceptée est de l'ordre de 20 nm^{91,92,101}.

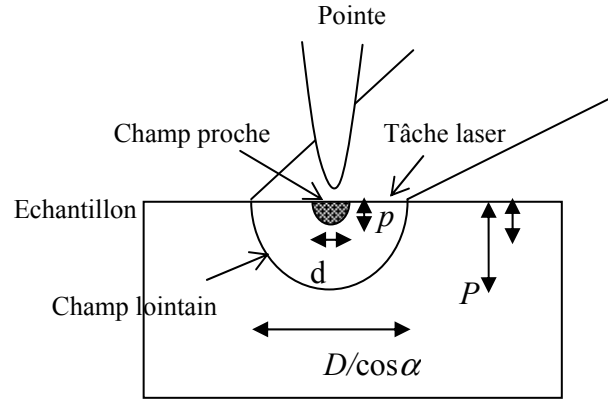


Figure 3-1 : Géométrie de l'expérience TERS en réflexion oblique. Le laser « vient » de la droite sous l'angle α et forme une tache elliptique de grand axe $D/\cos\alpha$. La « taille » du champ proche est caractérisée par le diamètre d . Les grandeurs p et P (avec $p < P$) représentent les profondeurs de pénétration du champ proche et du champ lointain, respectivement. L'épaisseur de l'échantillon peut varier de zéro à plus de P .

L'intensité lumineuse du champ proche est exaltée d'un facteur $A = FE^4$ (où A est l'amplification et FE est le facteur d'exaltation) par rapport au champ lointain. Par ailleurs, le champ proche provenant d'un volume beaucoup plus faible que celui du champ lointain, la proportion du champ proche dans le signal total mesuré, champ lointain « plus » champ proche, est généralement assez faible. Après normalisation par les volumes, l'intensité lumineuse du champ total (le « signal » total) devient^{92, 102}

$$I_{\text{champ total}} = I_{\text{lointain}} + A \times (V_{\text{champ proche}} / V_{\text{champ lointain}}) \times I_{\text{lointain}} \quad \text{Equation 3-1}$$

où I et V sont, respectivement, l'intensité lumineuse et le volume pour le type de champ donné.

Le contraste se calcule comme

$$C = I_{\text{champ total}} / I_{\text{lointain}} = 1 + A \times (V_{\text{champ proche}} / V_{\text{champ lointain}}) \quad \text{Equation 3-2}$$

La Figure 3-1 illustre le cas où l'épaisseur de l'échantillon est plus grande que la profondeur de pénétration P du champ lointain. Dans ce cas, on peut factoriser le rapport de volumes en deux rapports, l'un de surfaces et l'autre, de profondeurs de pénétration,

$$C = I + A \times (S_{\text{champ proche}} / S_{\text{champ lointain}}) \times (p / P) \quad \text{Equation 3-3}$$

Dans la configuration en rétrodiffusion oblique, la tache laser forme une ellipse sur la surface de l'échantillon d'axe mineur D et l'axe majeur $D / \cos 70^\circ$, où D est proche de la limite de diffraction dans notre expérience,

$$D = 0,61 \times \lambda / NA = 0,61 \times 514 / 0,45 \sim 700 \text{ nm}$$

ce qui donne pour la surface du champ lointain

$$S_{\text{lointain}} = (\pi / 4) \times D \times (D / \cos 70^\circ) \sim 1,12 \mu\text{m}^2$$

La surface de la zone du champ proche peut être approximée par un cercle de rayon proche de celui de l'extrémité de la pointe, $r = 40 \text{ nm}$, d'où il vient pour le rapport des surfaces

$$S_{\text{champ proche}} / S_{\text{lointain}} = \pi r^2 / S_{\text{lointain}} \sim \pi \times 0,040^2 / 0,91 = 4,46 \times 10^{-3}$$

L'équation 3-3 se réécrit alors :

$$C = 1 + A \times 4,46 \times 10^{-3} \times (p/P) \quad \text{Equation 3-4}$$

Dans bon nombre de cas, l'échantillon à étudier représente une couche (ultra) mince déposée sur un substrat (par exemple, monocouche de colorant sur substrat de verre). Dans de tels cas, l'épaisseur de la couche est inférieure à la profondeur de pénétration p du champ proche (de l'ordre de 20 nm), et le rapport de volumes se transforme en simple rapport de surfaces. La formule 3-1 devient

$$I_{\text{champ total}} = I_{\text{lointain}} + A \times (S_{\text{champ proche}} / S_{\text{champ lointain}}) \times I_{\text{lointain}} \quad \text{Equation 3-5}$$

tandis que, pour le contraste, on a

$$C = 1 + A \times S_{\text{champ proche}} / S_{\text{lointain}} = 1 + A \times 4,46 \times 10^{-3} \quad \text{Equation 3-6}$$

Faisant appel à des grandeurs « observables » (champ total et champ lointain), le contraste permet de quantifier le champ proche non directement mesurable dans l'expérience. Autrement dit, le contraste caractérise la capacité de l'expérience à « produire du champ proche » et sert à discriminer le champ proche du champ lointain. Par conséquent, il joue le rôle de critère important dans une application expérimentale de type TERS. Compte tenu du faible rapport $V_{\text{champ proche}} / V_{\text{champ lointain}}$, la pointe devrait être capable de créer une amplification A suffisamment importante afin de rendre la contribution du champ proche détectable.

Dans la pratique, pour chaque spectre Raman mesuré, nous estimons l'intensité du pic de la vibration d'intérêt (par exemple, le pic à 520 cm^{-1} pour le c-Si) en ajustant celui-ci avec une Lorentzienne (procédure exécutée automatiquement depuis le logiciel du spectromètre Raman, le Labram). Le contraste est ensuite calculé comme le rapport d'intensités des pics ajustés du champ total et du champ lointain. Le facteur d'exaltation est finalement estimé à partir de l'équation 3-4 ou 3-6, en fonction de la structure concrète de l'échantillon (Figure 3-2).

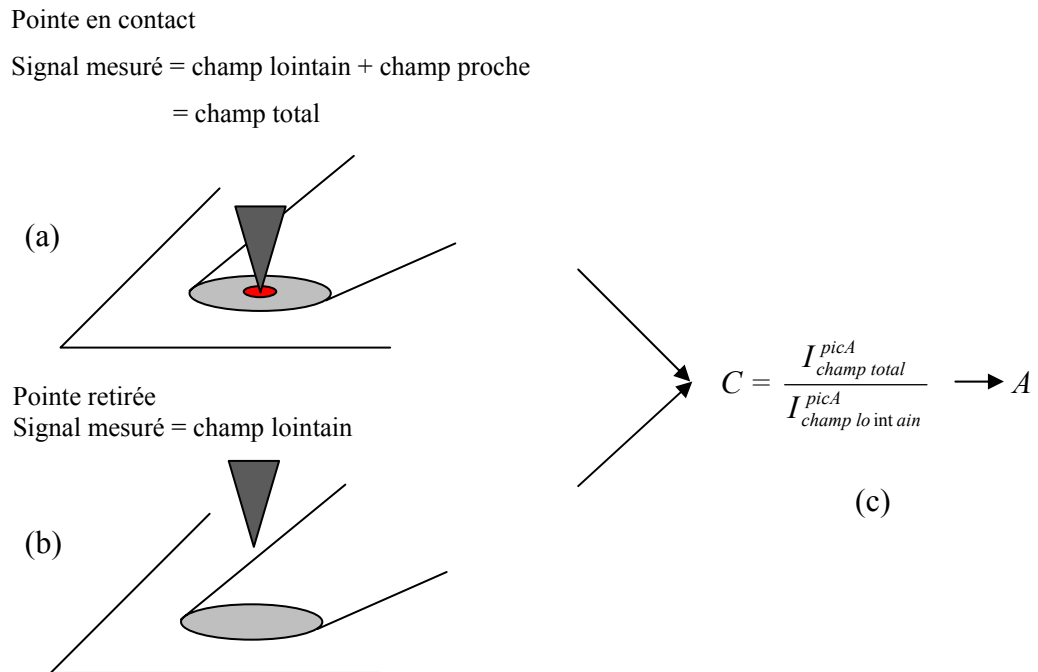


Figure 3-2 : Représentations schématiques des mesures Raman du champ total (a), du champ lointain (b) et du calcul du contraste et de l'amplification (c).

B. Echantillon CdS caractérisé en AFM-TERS

Le premier échantillon - témoin « champ proche » nous a été aimablement fourni par Pr. Sololov de l'Université d'Akron (USA). Il s'agit d'une couche de CdS de 20 nm déposée par pulvérisation plasma sur un substrat d'aluminium. Sur le même type d'échantillon (10 nm de CdS au lieu de 20 nm), le groupe de Sokolov a obtenu un contraste de 7 correspondant à un facteur d'exaltation de $\sim 10^4$ ⁹².

La longueur d'onde 514 nm du laser Ar a été utilisée. L'intensité a été limitée à 1 mW pour ne pas détruire le revêtement métallique de la pointe AFM ou échauffer l'échantillon. Dans les premières mesures, la polarisation de l'excitation laser a été fixée dans le plan d'incidence (polarisation *p*) en utilisant une lame demi-onde (mise à 0°) (Figure 3-3). Cette polarisation, comme commenté dans la section 1.IV.C, procure une exaltation optimale. Aucun analyseur n'a été mis sur le parcours du faisceau de collection.

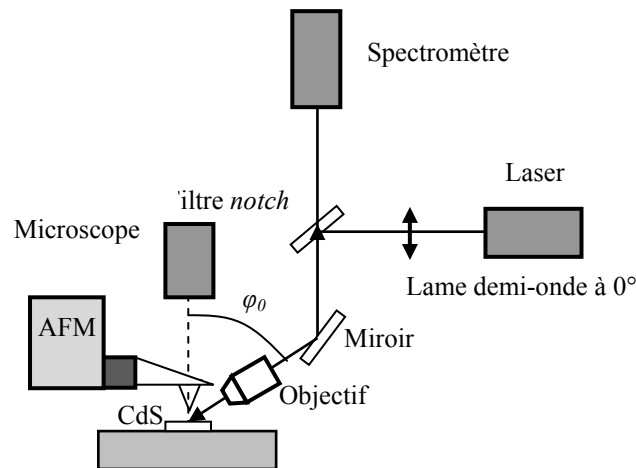


Figure 3-3 : Schéma de l'expérience de Raman champ proche sur CdS. La lame demi-onde est mise à 0° (polarisation *p*), aucun analyseur n'est utilisé. L'intensité du laser est < 1 mW.

La pointe est alignée suivant les procédures décrites dans la section 2.III.F. Elle fonctionne en mode contact avec une force d'appui de 10 à 20 nN. Une fois la pointe en contact avec l'échantillon, un spectre Raman « champ total » est enregistré. Ensuite, la pointe est retirée à une distance ~ 1000 nm et un second spectre, de Raman « champ lointain », est enregistré.

Au total, quatre types de pointes ont été utilisés : pointes *Mikromasch* fournies déjà recouvertes d'or et d'argent ; pointes *Veeco* recouvertes d'or et d'argent par nos soins par les procédés d'évaporation décrits dans le paragraphe 2.III.H.1. L'épaisseur du revêtement utilisé correspond aux valeurs « optimales » citées dans la littérature : 60 nm pour les couches d'argent et de 80 nm pour les couches d'or. Ces valeurs sont proches de celles utilisées par le groupe de Sokolov⁹².

La Figure 3-4 présente les spectres Raman obtenus avec les quatre types de pointes.

Le contraste a été calculé sur le pic à 300 cm^{-1} du « signal TERS » (pointe en contact) et du « champ lointain » (pointe retirée). Nous obtenons des valeurs de 1,8 et 1,2 avec les pointes *Mikromasch* recouvertes d'argent et d'or respectivement, et de 1,5 et 1,1 avec les pointes *Veeco* (recouvertes d'argent et d'or).

Il est à noter que, sur chaque mesure, le contraste reste assez stable après plusieurs cycles d'approche-retrait de la pointe (variations de moins de 5 % constatées après 5 cycles consécutifs). De même, l'expérience a été reproductible pour 80 % des pointes utilisées.

Comme l'épaisseur de la couche CdS (20 nm) est du même ordre que la profondeur de pénétration du champ proche, l'équation 3-6 s'applique raisonnablement. Les facteurs d'exaltation *FE* correspondants, calculés à partir de l'équation 3-6, sont représentés dans le Tableau 3-1. Le « meilleur » *FE*, réalisé avec une pointe *Mikromasch* recouverte d'argent, est de ~ 200 et est d'un ordre de grandeur inférieur environ à celui mesuré par D. Mehtani⁹² dans les mêmes conditions. Une des raisons possibles est la différence d'épaisseur de la couche CdS : 20 nm dans notre cas, à comparer aux 10 nm de la référence [92]. En effet, si la profondeur de la zone du champ proche est inférieure à 20 nm, notre valeur de *FE* est sous-estimée.

Nous voyons que, pour chaque type de pointe (*Mikromasch* et *Veeco*), l'exaltation est plus importante pour un revêtement en argent qu'en or. Ceci vient du fait que l'excitation de plasmons dans l'argent est bien plus importante à la longueur d'onde utilisée, 514 nm³⁸.

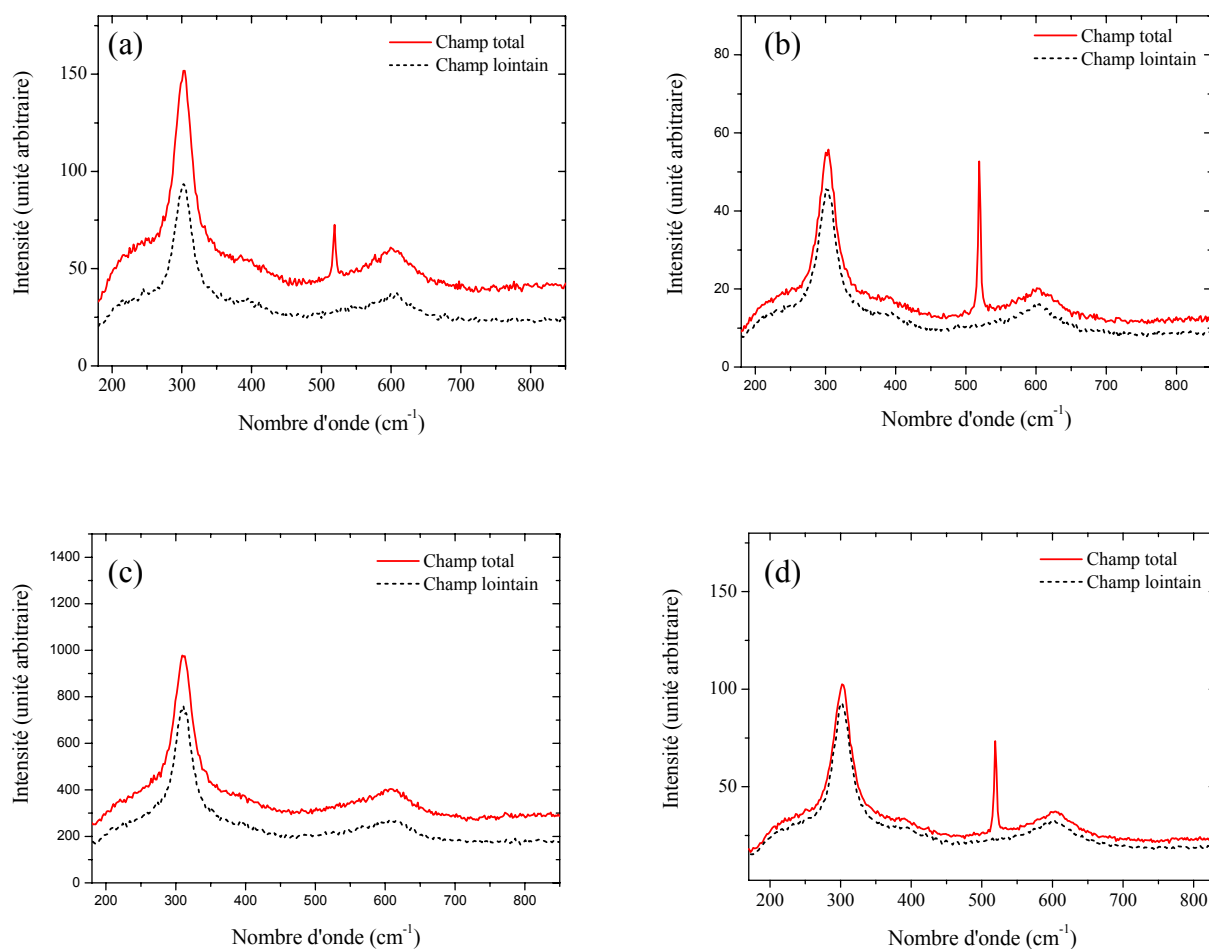


Figure 3-4 : Spectres Raman TERS (traits pleins) et champ lointain (pointillés) sur CdS utilisant a) Pointe *Mikromasch* NSC17 recouverte d'argent ; b) Pointe *Mikromasch* NSC17 recouverte d'or ; c) Pointe *Veeco* MSCT recouverte d'argent ; d) Pointe *Veeco* MSCT recouverte d'or. Puissance du laser : 0,5 mW.

Tableau 3-1 : Contrastes et *FE* sur CdS pour les quatre types de pointes.

	Matériau	Revêtement	Contraste	<i>FE</i>
Pointe NSC17	Si	Argent	1,8	180
Pointe NSC17	Si	Or	1,2	45
Pointe MSCT	SiN	Argent	1,5	112
Pointe MSCT	SiN	Or	1,1	22

D'autre part, indépendamment de la nature du revêtement, les pointes *Mikromasch* montrent une meilleure performance que celles de chez *Veeco*. Les raisons expliquant ce résultat peuvent être la différence de matériau (Si pour les premières, Si_3N_4 pour les deuxièmes), de géométrie (forme conique / pyramidale) et la présence (ou non) de revêtement initial. Il est à noter que, une analyse quantitative de la différence de performance constatée en termes de paramètres physiques et géométriques n'est pas évidente ¹⁰².

Un autre paramètre de l'expérience, non exploité jusqu'à présent, est la polarisation de la lumière d'excitation. Il est couramment admis que l'intensité du champ proche local est beaucoup plus importante avec une excitation polarisée *p* (champ parallèle au plan d'incidence) qu'avec une polarisation *s* (champ perpendiculaire au plan d'incidence et, donc, à l'axe de la pointe). Pour étudier plus en détail cette relation, nous avons effectué une série de mesures sur l'échantillon CdS avec une pointe *Mikromasch* recouverte d'argent en variant la polarisation du laser d'excitation de 0° (polarisation *p*) à 90° (polarisation *s*) à l'aide de la lame demi-onde (qui, elle, tourne de 0° à 45°).

A chaque azimuth de la polarisation incidente, on a enregistré deux spectres Raman : champ total et champ lointain. Les intensités du champ total et du champ lointain, ainsi que le contraste, sont représentés en fonction de la polarisation incidente dans la Figure 3-5.

Nous trouvons non seulement que les intensités du signal champ total et du champ lointain décroissent toutes deux quand la polarisation incidente varie de 0° à 90° , mais aussi que le contraste (indicateur de l'exaltation champ proche) décroît lui aussi de 1,6 (à 0°) à 1,2 (à 90°). Ce résultat démontre expérimentalement la plus forte exaltation pour la polarisation *p*, comparée à la polarisation *s*, comme indiqué par les simulations numériques⁷⁰. Cependant, la même référence, Novotny prédit la quasi-absence d'exaltation pour la polarisation *s*. Or, le contraste de 1,2 trouvé pour polarisation *s* dans notre expérience n'est pas négligeable. D'autres simulations numériques, effectuées par le groupe de Demming et présentées dans une série de publications ^{84,85,86}, indiquent une exaltation non-négligeable (quoique faible) pour la polarisation *s*. Concrètement, ce groupe a calculé le rapport des *FE* entre les

polarisations p et s et a bien trouvé une valeur finie. Notre expérience se trouve également en accord avec les mesures d'Aigouy¹⁰³ dans lesquelles une décroissance continue de l'exaltation du champ proche a été constatée en variant la polarisation incidente de p à s . Nous reviendrons sur ce sujet dans la troisième partie du chapitre.

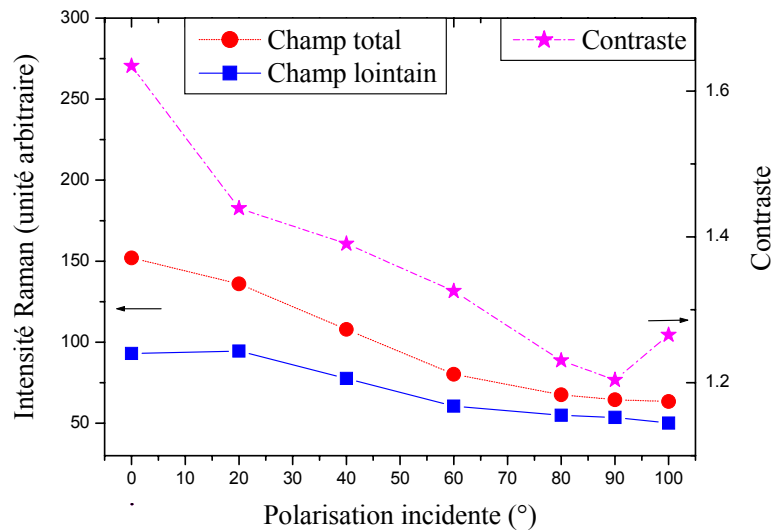


Figure 3-5 : Intensité du signal champ total, du champ lointain et contraste mesurés sur l'échantillon CdS en fonction de la polarisation incidente, sans analyseur en sortie. Les mesures sont réalisées avec une pointe *Mikromasch* en silicium recouverte d'argent.

C. Echantillon de colorant BCB caractérisé en AFM-TERS

Les colorants sont des molécules organiques (naturelles ou synthétiques) qui possèdent une affinité vis-à-vis du substrat sur lequel elles sont adsorbées. Ces molécules se caractérisent par de grands coefficients d'absorption à des longueurs d'onde spécifiques (d'où leurs couleurs) et, généralement, ont des sections efficaces Raman importantes. Elles sont couramment utilisées comme échantillons « de test » dans les expériences Raman champ proche.

Dans notre expérience, une solution (en éthanol) de BCB de 10^{-6} M est déposée, en étalant une goutte, sur une couche d'or (60 nm) évaporée. L'échantillon est ensuite déshydraté à l'aide d'un flux d'air. Ce procédé permet l'adsorption d'une monocouche de colorant sur le substrat d'or. Le matériau du substrat (or) est essentiel

pour supprimer la fluorescence (*fluorescence quenching*) des molécules qui peut facilement « noyer » le signal Raman. La surface du substrat représente une rugosité de l'ordre de 3 à 4 nm ; de ce fait, l'échantillon est faiblement « SERS-actif » c.-à-d., une faible amplification d'origine électromagnétique ou chimique du champ proche est probablement présente, en plus de l'exaltation TERS. Nous avons utilisé un laser He-Ne à 633 nm avec une intensité limitée à 0,5 mW. La longueur d'onde a été choisie en raison de la plus grande efficacité Raman du BCB dans le rouge. La polarisation incidente est fixée à 0° (polarisation *p*). Nous avons utilisé la pointe *Veeco* MSCT en Si₃N₄ avec un revêtement de 10 nm de Cr + 60 nm d'Au (Figure 3-6 b). Le schéma de l'expérience est celui de la figure 3-3 et les procédures de mesure sont identiques à celles effectuées sur l'échantillon de CdS.

La figure 3-6 (a) présente le spectre Raman TERS typique du BCB, de même que celui du champ lointain. Un contraste maximum de 1,4 a été trouvé sur le pic à 595 cm⁻¹. La pente « raide » dans la région "rouge" du spectre est due à la lumière parasite provenant du laser d'asservissement du mode AFM.

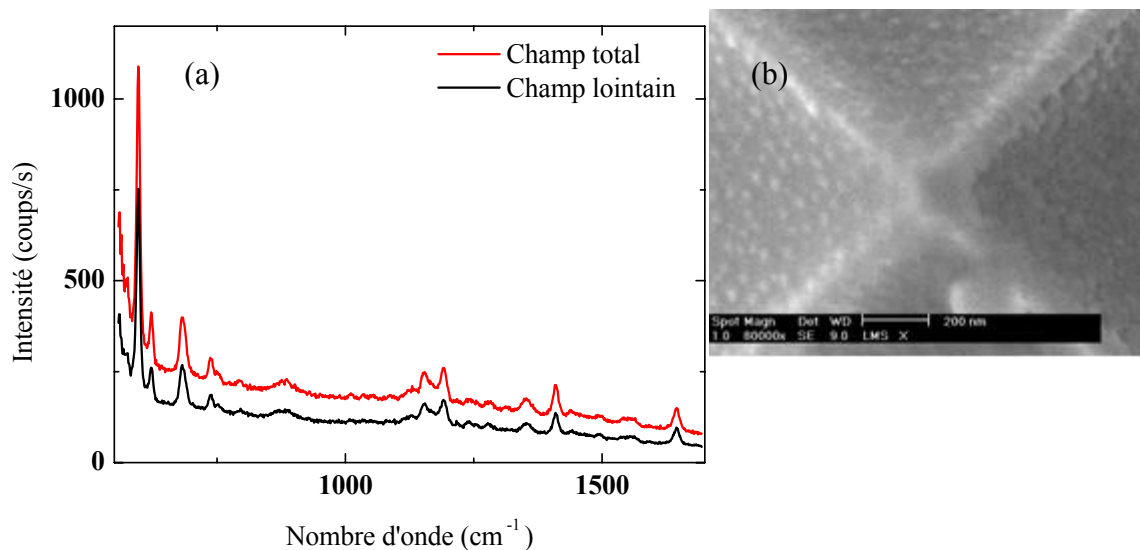


Figure 3-6 : a) Spectres Raman TERS (rouge) et champ lointain (noir) sur le colorant BCB déposé sur une couche de 60 nm d'or, obtenus en mode contact avec une pointe *Veeco* recouverte d'or. Temps d'acquisition : 10 s. Puissance du laser : 0.5 mW. b) Image SEM

d'une pointe AFM *Veeco* recouverte d'or. Le rayon de courbure est de l'ordre de 40 nm.

Un grand nombre d'expériences effectuées avec d'autres pointes et différents paramètres de dépôt a montré la présence d'exaltation (contraste supérieur à un) dans à peine 20 % de tous les cas. De façon générale, la reproductibilité de l'expérience s'avère plus faible comparée à celle des expériences sur CdS. De plus, le contraste varie d'une position à l'autre de l'échantillon. Nous avançons les causes suivantes pour les fluctuations spatiales du contraste:

- Tout d'abord, le BCB est étalé en une (mono)couche adsorbée sur un substrat et, de ce fait, l'uniformité spatiale n'est pas garantie. En effet, il peut y avoir des régions sans molécules de BCB ou bien avec des impuretés.
- La pointe, approchée en mode contact, peut influencer la distribution des molécules dans sa proximité immédiate.
- Du fait de sa rugosité non négligeable, le substrat contient potentiellement des zones "*hot-spot*" aléatoires qui sont « SERS-actives »^{56,57}. La contribution SERS, spatialement non uniforme, vient ainsi se superposer au signal TERS.

Si l'on prend la valeur de 1,4 pour le contraste "moyen" sur cet échantillon, une exaltation "moyenne" peut être déduite à l'aide de l'équation 3-1. On obtient ainsi un A similaire à celui obtenu sur CdS, c.-à-d., de l'ordre de 10^2 .

Par ailleurs, nous avons observé une dégradation du signal dans le temps plus importante comparé au cas du CdS. En effet, aussi bien le signal total que celui du champ lointain « perdent » 20 % environ après une minute de mesure. Il s'agit sans doute d'un effet de blanchissement (*bleaching*) des molécules sous l'effet de l'irradiation du laser. C'est à cause de ce problème qu'une analyse de l'exaltation en fonction de la polarisation incidente n'est pas envisageable sur ce type d'échantillons.

D. Echantillon de silicium cristallin caractérisé en AFM-TERS

La caractérisation d'échantillons à base de silicium est l'un des objectifs principaux de bon nombre de groupes de recherche en Raman champ proche, en raison

des applications importantes dans l'industrie microélectronique^{91,92,101}. Ces échantillons sont souvent épais (de l'ordre de quelques μm) et opaques aux longueurs d'onde d'excitation. De ce fait, seules des configurations Raman en rétrodiffusion peuvent les analyser.

Comme nous l'avons vu, l'inconvénient majeur de la configuration TERS en rétrodiffusion est la présence de signal champ lointain accompagnant le signal champ proche. Le champ lointain provient du volume sondé par l'objectif ; celui-ci qui est beaucoup plus important que celui du champ proche, sondé par l'extrémité de la pointe. Le volume du champ lointain est proportionnel à la profondeur de pénétration du faisceau d'excitation dans le matériau. Le tableau 3-2 donne les profondeurs de pénétration dans le silicium cristallin pour quelques longueurs d'onde dans le visible.

Tableau 3-2 : Profondeurs de pénétration du silicium cristallin à certaines longueurs d'onde. Référence : *Raman and luminescence spectroscopy for microelectronics - Catalogue of optical parameters, "Nostradamus" project SMT4-CT-95-2024*

Longueur d'onde (nm)	Profondeur de pénétration (nm)
633	3000
514	762
488	569
457	313
325	~10
244	~1

Nous voyons que la pénétration décroît très rapidement avec la diminution de la longueur d'onde. En conséquence, certains groupes utilisent des lasers dans l'ultraviolet pour la caractérisation des surfaces de structures à base de silicium^{104,105}. D'autre part, dans le cadre de la technique TERS, il est indispensable d'exploiter

l'excitation des plasmons afin d'amplifier suffisamment le faible signal Raman. Par conséquent, la longueur d'onde d'excitation doit être proche du pic de résonance plasmon du matériau de la pointe. A titre de comparaison, l'exaltation optimale du SERS a lieu pour l'argent ou l'or dans le domaine spectral 400 – 700 nm et décroît rapidement à l'extérieur³⁸. La longueur d'onde de travail dans le TERS résulte donc du compromis entre ces deux phénomènes, la profondeur de pénétration et la résonance du plasmon. Dans la pratique, la longueur d'onde de 514 nm combinée à une pointe recouverte d'argent est le plus souvent utilisée dans le cas du silicium^{91,92,101}.

Une autre contrainte expérimentale, liée au TERS sur des échantillons de silicium, est l'impératif d'utiliser des pointes qui, elles, ne sont pas fabriquées en silicium (afin de ne pas masquer le signal de l'échantillon par celui provenant de la pointe). Il existe, en effet, des pointes en Si₃N₄ ou en verre, mais le choix est limité et la géométrie de ces pointes est moins appropriée (cf. section 1.3.H.1). Nous avons utilisé des pointes *Veeco* en Si₃N₄ avec deux types de revêtement: 10 nm Cr + 60 nm Ag et 10 nm Cr + 80 nm Au.

La longueur d'onde à 514 nm du laser Ar a été utilisée ; l'intensité a été fixée à 1 mW. La polarisation incidente a été fixée à 0°. Nous avons caractérisé un échantillon provenant d'une tranche de silicium cristallin non dopé d'orientation cristallographique (001). Aucune procédure de préparation ou de nettoyage n'a été appliquée avant la mesure. Les mesures ont été conduites de la même façon que celles sur CdS et BCB.

La Figure 3-7 présente les spectres Raman obtenus sur le silicium avec une pointe *Veeco* recouverte a) d'argent et b) de l'or. Les « meilleurs » contrastes obtenus avec ces pointes sont a) 1,20 et b) 1,15. D'autres groupes^{91,92,101} ont trouvé des contrastes variant de 1,15 à 1,30, obtenus avec des pointes recouvertes d'argent.

Pour déduire le facteur d'exaltation A , nous avons utilisé la formule 3-4 après avoir posé $p = 20$ nm et $P = 762$ nm pour la longueur d'onde de 514 nm (cf. tableau 3-2),

$$C = 1 + A \times (4,46 \times 10^{-3}) \times (20 / 762) = 1 + A \times 1,17 \times 10^{-4}$$

Pour les mesures représentées dans la Figure 3-7, nous avons ainsi trouvé $A = 1,7 \times 10^3$ et $1,28 \times 10^3$, pour les pointes recouvertes d'argent et d'or, respectivement.

Nous avons constaté, exactement comme dans le cas de l'échantillon CdS, que la pointe recouverte d'argent présente plus d'exaltation que celle recouverte d'or, à 514 nm. Le contraste reste stable après plusieurs cycles d'approche – retrait, mais varie d'une pointe à l'autre de 20 à 30 %. De plus, seulement 30 % des pointes environ « fonctionnent ». L'alignement est également plus délicat à cause du contraste relativement faible.

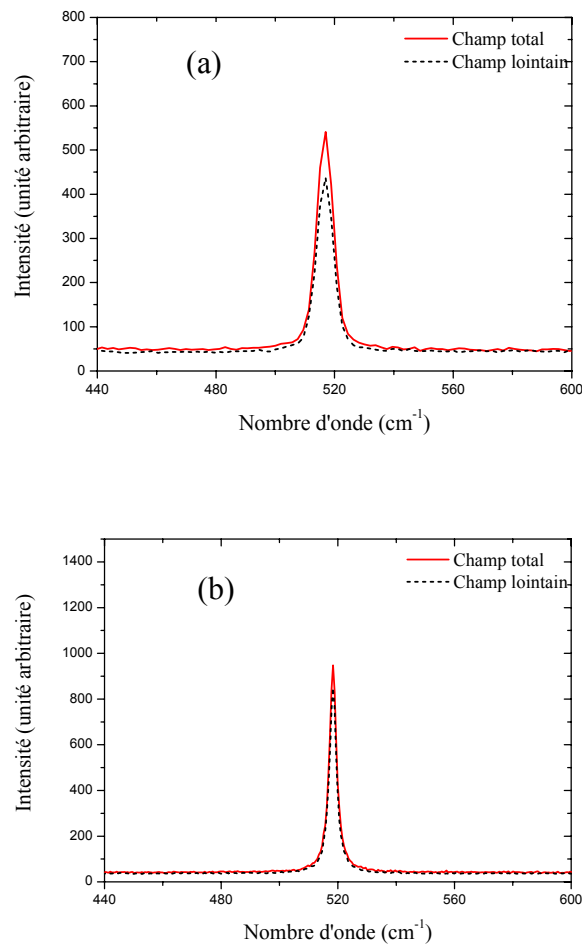


Figure 3-7 : Spectres Raman TERS (traits pleins) et champ lointain (pointillés) sur Si (001) obtenus avec une pointe *Veeco* recouverte de a) 10nm Cr + 40nm d'Ag et b) 10nm Cr + 40nm d'Ag. Temps d'acquisition : 1s. Puissance du laser : 1 mW.

Il est très important de noter que, en particulier pour les échantillons cristallins, la différence de signal mesuré avec pointe et sans pointe peut ne pas être générée « à 100 % » par le champ proche. En effet, l'augmentation du signal avec la pointe en contact peut bien provenir d'autres phénomènes : diffraction ou réflexion du laser sur la pointe (« effet miroir »)¹⁰⁶, modification de l'angle d'incidence ... Dans le cas du silicium, des travaux récents¹⁰⁷ ont montré que la contribution du champ proche au signal total peut être discriminée des « effets parasites » par l'observation simultanée des phonons optiques à 521 et 980 cm⁻¹. Expérimentalement, la « garantie absolue » de présence de champ proche est obtenue en caractérisant topographiquement des échantillons présentant des structures nanométriques (par exemple, de nanotubes de carbone). De cette façon, nous avons très récemment démontré une résolution spatiale à l'échelle nanométrique (de l'ordre de 40 nm) sur un échantillon de nanotubes de carbone cartographié en mode STM – TERS.

E. Echantillon de colorant BCB caractérisé en STM-TERS

Les pointes de type STM sont préparées comme décrit dans le paragraphe 2.III.H.2 . Figure 3-8(a) montre l'image SEM d'une pointe STM présentant un rayon de courbure d'environ 20 nm. Il est à noter que, par rapport aux pointes AFM, les pointes STM sont fabriquées avec une très bonne reproductibilité (typiquement supérieure à 80 %).

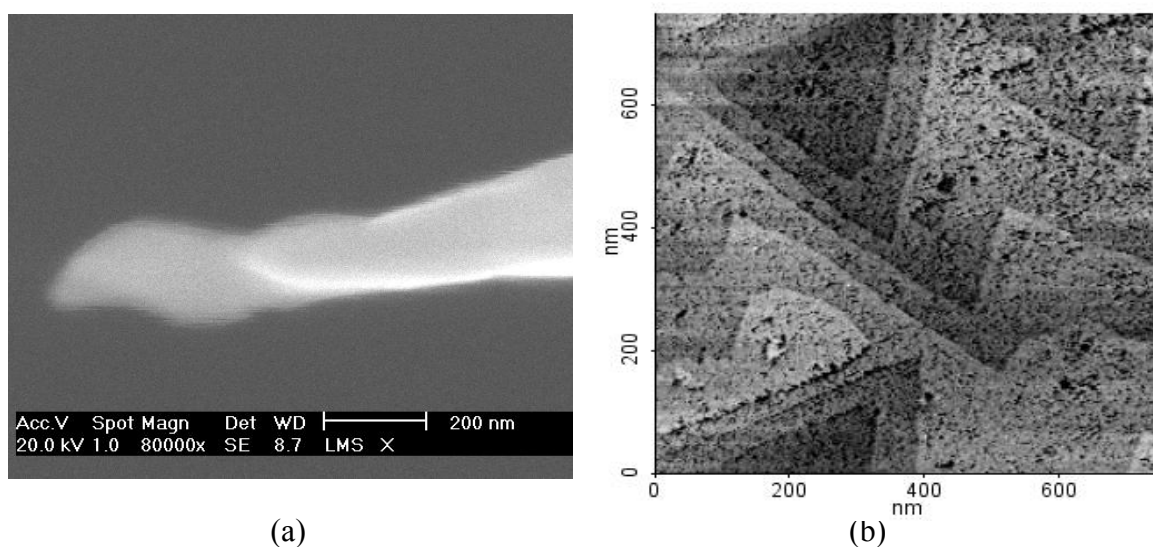


Figure 3-8 : (a) Image SEM d'une pointe STM en or. Le rayon de courbure est de l'ordre de 20 nm. La partie allongée à gauche de la pointe (image floue) est due à la contamination en carbone. (b) Image STM du substrat d'or réalisé par la même pointe montre des terrasses atomiques plates.

Dans chaque mesure, le courant tunnel a été asservi dans l'intervalle 0,5 – 1,0 nA pour une tension de 0,1 V. Dans ces expériences, le laser He-Ne à 633 nm a été utilisé. La polarisation incidente est fixée à 0°, sans analyseur en sortie. Les mêmes procédures de mesure que celles décrites précédemment ont été utilisées.

Une goutte de la solution du colorant BCB est déposée sur un substrat d'or atomiquement plat. Le substrat consiste en une couche d'or (épaisseur de quelques μm) déposée sur du verre et recuite dans une flamme durant environ 1 min. Les atomes d'or de la surface forment des terrasses atomiques plates¹⁰⁸ (Figure 3-8(b)). A titre de rappel, le substrat d'or est indispensable non seulement pour le fonctionnement du mode STM, mais aussi pour le *quenching* efficace de la fluorescence des molécules adsorbées. De plus, étant atomiquement plat, le substrat ne génère aucun effet SERS « sporadique » (à la différence de l'échantillon BCB caractérisé en AFM – TERS, cf. paragraphe 3.I.C).

La Figure 3-9 présente des spectres typiques, obtenus en mode STM – TERS. Un fort contraste, variant de 20 jusqu'à 100 selon les différentes bandes, est observé.

Le même calcul que celui fait dans le cas de AFM - TERS (Equation 3-6) donne un facteur d'exaltation de 1 à 6×10^4 . Une telle exaltation rend le signal champ proche remarquablement élevé, même si le substrat ne présente pas d'effet SERS. C'est grâce à ce grand contraste que nous avons pu utiliser un substrat « ultra plat » éliminant toute contribution SERS. Cela facilite grandement l'interprétation des résultats, car il n'y a pas d'amplification autre que celle due à la pointe.

La reproductibilité de l'expérience est, elle aussi, très satisfaisante, le facteur d'exaltation restant approximativement constant pour les pointes utilisées.

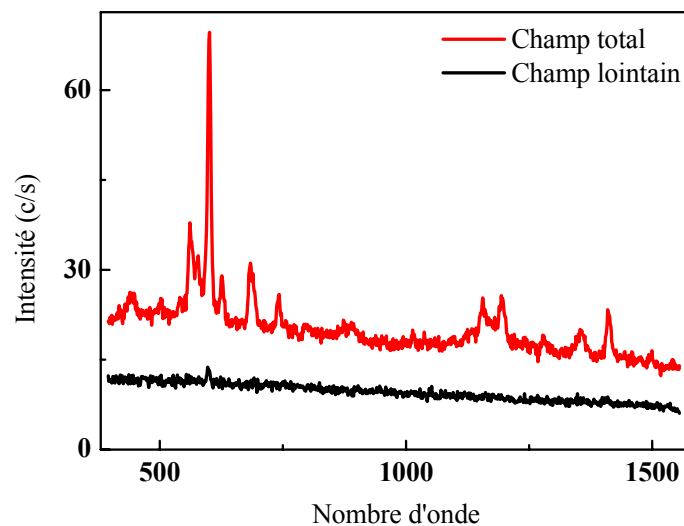


Figure 3-9 : Spectres champ proche (courbe supérieure) et champ lointain (courbe inférieure) sur échantillon de BCB déposé sur une couche d'or, caractérisé en mode STM - TERS. Temps d'acquisition : 10 s. Puissance du laser : 0,5 mW.

F. Comparaison entre les modes AFM - TERS et STM - TERS

Dans ce paragraphe, nous comparons les deux expériences TERS, celle avec une pointe AFM et celle avec une pointe STM, en analysant les facteurs d'exaltation obtenus sur l'échantillon de BCB. En effet, nous avons vu dans 3.I.C et 3.I.E que le facteur d'exaltation *FE* généré par une pointe STM est bien plus élevé (de deux ordres

de grandeur) que celui d'une pointe AFM. Cette différence de performance peut être attribuée aux raisons suivantes:

Tout d'abord, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'amplification localisée du champ électromagnétique est essentiellement due à l'excitation de plasmons de surface (SP) dans le métal (l'or, dans notre cas). Or, il est naturel de supposer que l'excitation de SP dans une pointe en or massif est plus efficace que celle dans une pointe uniquement recouverte d'or. Tous les calculs présentés dans le paragraphe 1.IV.C reposent sur l'hypothèse d'une pointe métallique homogène, ce qui n'est clairement pas le cas d'une pointe diélectrique recouverte d'une couche métallique. En effet, il a été démontré expérimentalement que le matériau sur lequel la couche d'or est évaporée influence l'intensité et la fréquence des SP¹⁰². Cependant, dans la littérature, il n'existe pas de modèle complet permettant de calculer le champ amplifié par une pointe diélectrique, recouverte d'une couche métallique, en fonction des paramètres expérimentaux (matériau de la pointe, métal déposé, épaisseur et rugosité de la couche déposée...).

La deuxième différence entre les deux pointes est leur géométrie. Il est facile de vérifier (par des images SEM) que la pointe STM possède un angle d'ouverture plus faible (inférieur à 10°) comparé à celui de la pointe AFM (35° environ). Le champ local créé par une protubérance pointue est plus intense et confiné, en accord avec « l'effet antenne » (cf, par exemple, réf. [80]); il est donc généralement préférable d'utiliser des pointes pointues. De plus, l'expérience STM - TERS est supposée fournir une meilleure résolution spatiale comparé au mode AFM - TERS.

Enfin, un paramètre expérimental montrant une différence importante entre les deux modes TERS est la distance pointe - surface. Dans le cas du STM - TERS la pointe est constamment maintenue à une distance de ~ 1 nm au-dessus de la surface, formant ainsi une nano-cavité métal – air – métal. Cette cavité (« gap ») peut, d'une part, augmenter l'accumulation de charges statiques à l'extrémité de la pointe par un « effet de charge image », et, d'autre part, faire résonner des modes couplés de plasmons de la pointe et du substrat⁸⁷. (La théorie des plasmons confinés dans un gap a été utilisée activement dans le but de modéliser l'émission de la lumière dans une jonction métal – isolant – métal^{109,110,111}). Au contraire, dans l'expérience en mode

AFM - TERS, la pointe est en contact avec l'échantillon et, éventuellement, avec le substrat d'or (ici, la présence d'une monocouche de molécules BCB ne garantit pas forcément une isolation entre la pointe et le substrat). En effet, la présence de contact électrique pointe-substrat change radicalement la configuration de l'expérience : il faudrait considérer la pointe et le substrat comme un système métallique unique où les charges électriques, mais aussi les plasmons, peuvent se propager librement. L'« atout » de la protubérance pointue de la pointe n'est plus valable, on perd l'« effet antenne » et, par conséquent, la notion la plus générale d'exaltation.

Par contre, un contact direct avec une couche isolante suffisamment épaisse (comme dans le cas de CdS) ne modifie pas le phénomène TERS, tant qu'il n'y a pas de fuite de charges de la pointe. Les charges peuvent toujours s'accumuler à l'extrémité de la pointe et les plasmons sont générés par le même mécanisme que celui décrit précédemment.

L'avantage principal de l'utilisation d'une pointe AFM à revêtement métallique est l'absence de toute restriction sur la nature (conductrice ou pas) de l'échantillon à caractériser. Les échantillons non conducteurs, impossibles à analyser en mode STM - TERS, représentent l'intérêt principal du mode AFM - TERS.

II. Optimisation du contraste

Dans cette partie nous allons nous concentrer uniquement sur des échantillons de silicium cristallin. L'utilisation de la configuration du Raman polarisé nous permet d'analyser les propriétés de polarisation (ou polarimétriques) du signal Raman champ lointain et d'optimiser le contraste. Nous commençons par présenter brièvement les calculs du champ lointain dans notre configuration en rétrodiffusion oblique, représentant une application concrète de la théorie du Raman polarisé présentée auparavant. Les expériences et les résultats sont présentés et discutés ensuite.

A. Raman polarisé en configuration oblique

La théorie à la base du Raman polarisé a été présentée dans le premier chapitre. Dans cette partie, nous adaptons cette théorie à notre configuration expérimentale. Le

schéma de l'expérience est présenté dans la Figure 3-10 (a), de même que la géométrie du modèle (Figure 3-10(b)).

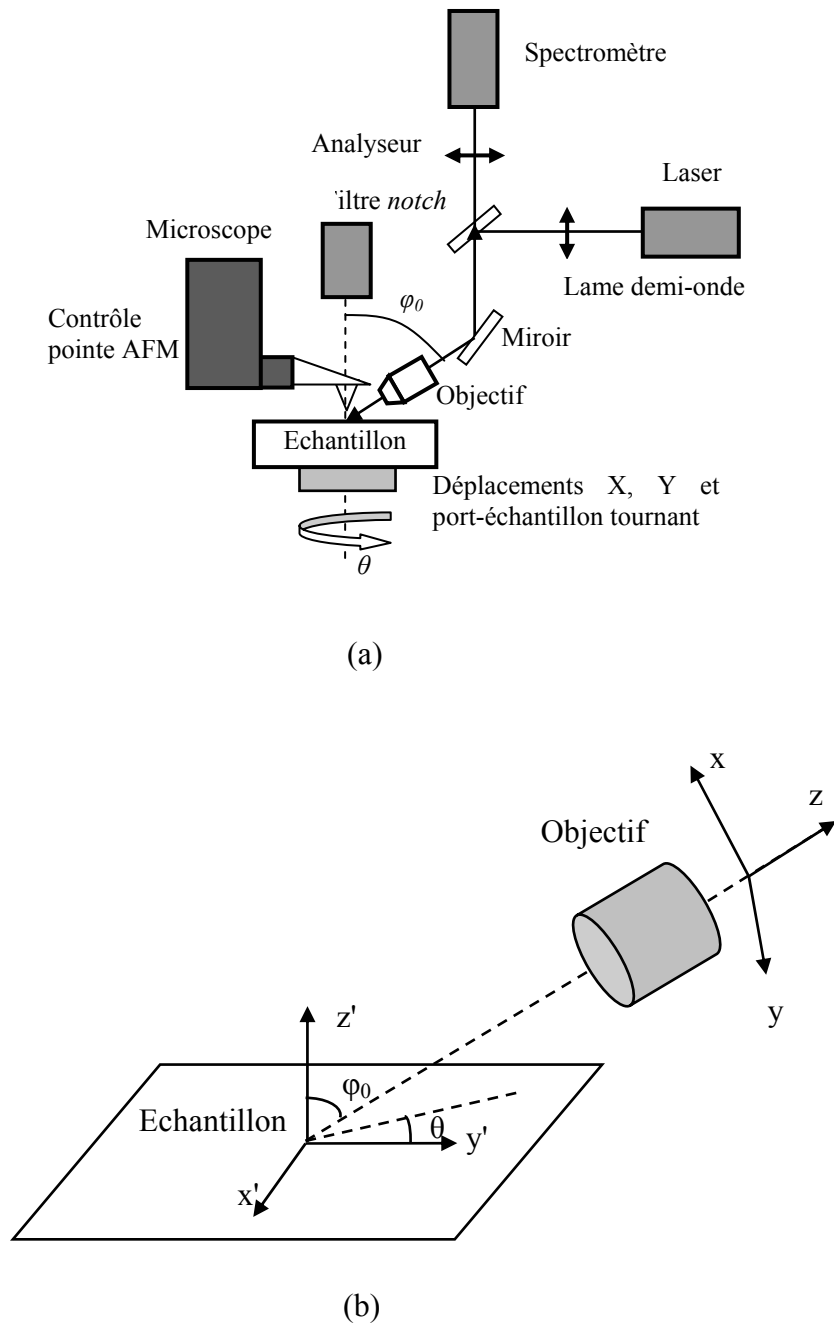


Figure 3-10 : (a) Schéma de l'expérience Raman en champ proche polarisé. L'angle d'incidence est φ_0 . L'échantillon est monté sur un support tournant orienté à l'angle θ . Les polarisations incidente et diffusée sont imposées par la lame-demi onde et l'analyseur, respectivement.

(b) Géométrie du modèle : référentiels de l'échantillon ($x'y'z'$) et du laboratoire (xyz). L'axe z' est aligné avec la normale de l'échantillon ; l'axe z est aligné suivant direction de propagation de la lumière. L'axe x se trouve dans le plan de diffusion défini par z' et z .

A titre de rappel, l'intensité du champ lointain, donnée par l'équation 1-12, est

$$I \propto \left| \sum_j e_s^T R_j e_i \right|^2$$

Les tenseurs Raman R_j ainsi que les vecteurs des champs incident et diffusé e_i et e_s sont généralement exprimés dans le référentiel cristallographique. Ce dernier ne coïncide pas forcément avec le référentiel de l'échantillon ($x'y'z'$). Dans le référentiel ($x'y'z'$) les tenseurs Raman deviennent

$$R_k = T^T R_k^{crystal} T$$

Equation 3-7

où T est la matrice de passage appropriée, dont la forme dépend de l'orientation cristallographique de l'échantillon. Les matrices de passage pour les trois orientations les plus utilisées dans la pratique sont données dans l'Annexe A.

Dans la configuration à rétrodiffusion oblique, il est plus facile de « travailler » dans le référentiel du laboratoire (xyz) : l'axe Oz est aligné avec l'axe optique du faisceau (incident et diffusé) ; l'axe Ox se trouve dans le plan d'incidence (Oz, Oz') où Oz' est la normale à l'échantillon (Figure 3-10(b)). L'angle d'incidence φ_0 est celui fait par les axes Oz et Oz' . L'azimut de l'échantillon θ est défini comme l'angle entre l'axe Oy' du cristal et l'axe Oy donné par la projection du plan d'incidence à la surface de l'échantillon.

Les tenseurs Raman, exprimés dans le référentiel (xyz), sont obtenus par deux transformations (rotations) dont les matrices $T_x(\theta)$ et $T_y(\varphi)$ sont données dans l'Annexe A. Enfin, il faut tenir également compte du changement de l'amplitude du champ électrique en traversant les interfaces air - matériau et matériau - air (pour le champ incident et le champ diffusé, respectivement) en introduisant les deux matrices « de Fresnel » notées F_{01} et F_{10} et données dans l'Annexe A.

La forme finale des tenseurs Raman devient ainsi

$$R'_k = F_{10}^T T_y^T(\varphi) T_x^T(\theta) R_k T_x(\theta) T_y(\varphi) F_{01} \quad \text{Equation 3-8}$$

alors que, pour l'intensité Raman « champ lointain », on a

$$I_{ff} = \sum_k \left| v_s^T R'_k v_i \right|^2 \quad \text{Equation 3-9}$$

où les vecteurs v_i et v_s sont définis entièrement par les azimuts de la lame demi-onde et de l'analyseur, respectivement.

Au final, les équations 3-8 et 3-9 permettent de calculer l'intensité du signal Raman « champ lointain » du silicium cristallin dans toutes les expériences accessibles dans la géométrie à rétrodiffusion oblique, dont les paramètres sont résumés ci-dessous :

- Orientation cristalline de l'échantillon : (001), (110) ou (111)
- Angle d'incidence φ_0
- Azimut de l'échantillon θ
- Azimut de la lame demi-onde P
- Azimut de l'analyseur A (Dans le cas sans analyseur, l'intensité est donnée par la somme des intensités avec analyser à 0° et à 90° .)

La Figure 3-11 présente un exemple de calcul d'intensité sur du silicium orienté (001) avec un angle d'incidence $\varphi_0 = 65^\circ$ (notre configuration expérimentale) en fonction de deux paramètres : l'azimut de l'échantillon θ et l'azimut de l'analyseur A .

Il est, bien évidemment, possible d'étendre ce calcul à tout type de cristal en considérant les tenseurs Raman correspondants, ainsi que les matrices de passage appropriées.

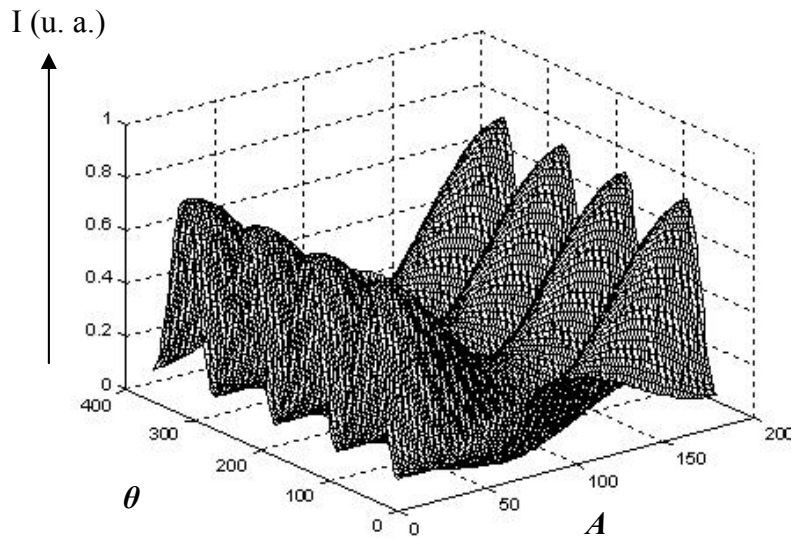


Figure 3-11 : Simulation en trois dimensions de l'intensité Raman sur du silicium (001) en fonction des azimuts θ et A .

B. Motivation pour l'optimisation du contraste

Dans la section 1.D, nous avons présenté des mesures en mode AFM-TERS sur des échantillons de silicium cristallin. Les faibles valeurs de contraste constatées, comprises entre 1,1 et 1,3, sont dues à la grande proportion de champ lointain dans le champ total qui résulte, à son tour, de la grande profondeur de pénétration du laser dans le silicium. Le signal champ lointain est, en général, polarisé et peut être calculé à l'aide du formalisme présenté ci-dessus. L'idée a été, donc, de « compenser » la contribution du champ lointain en utilisant des azimuts de la lame demi-onde, de l'analyseur et de l'échantillon appropriés.

V. Poborchii¹¹² a déjà utilisé une configuration expérimentale à deux polarisations (incidente et diffusée) croisées pour minimiser le champ lointain sur un échantillon de silicium (001), ce qui lui a permis d'observer le signal Raman d'une particule de diamant sur la surface (dont la réponse est noyée dans le champ lointain sous conditions « normales »). Cette observation devient possible car le signal Raman « utile » - celui de la particule de diamant - n'est pas polarisé de même façon que celui

de silicium cristallin servant de substrat et donc, n'est pas compensé par la configuration « croisée ». La même idée a été exploitée par Mehtani *et al.* ⁹² pour minimiser le champ lointain dans des mesures TERS sur du silicium cristallin. Ce groupe a utilisé une combinaison d'une lame-demi onde et d'un analyseur insérés dans le faisceau incident et diffusé respectivement, afin de compenser le champ lointain, tout en laissant une partie de champ proche. Le contraste a été ainsi "boosté" de 1,3 à 9 environ. L'efficacité de cette approche est due au fait que le champ proche créé par la pointe n'as pas de même polarisation que le champ lointain (sans pointe).

Motivés par ces résultats, nous avons étudié systématiquement la compensation du champ lointain en utilisant le formalisme décrit précédemment. En particulier, nous avons trouvé que l'intensité Raman dépend de manière importante de l'azimut de l'échantillon, paramètre non considéré dans les travaux précédents ⁹². Nous avons ainsi maximisé le contraste champ total / champ lointain en optimisant les trois paramètres suivants : l'azimut de la lame demi-onde, de l'analyseur et de l'échantillon.

C. Partie expérimentale

Les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans la partie 3.I.D ont été utilisées : pointe *Veeco* en Si_3N_4 recouverte de 10 nm Cr + 60 nm Au ; laser Argon à 514 nm avec une intensité de 1 mW; un échantillon découpé à partir d'une tranche de c-Si orienté (001).

L'échantillon a été monté sur un support tournant (manuel) permettant une rotation de 360° avec une précision de $\pm 5^\circ$. Les polarisations incidente et diffusée ont été variées à l'aide d'une lame demi-onde et d'un analyseur placés dans des montures manuelles à $\pm 5^\circ$ (Figure 3-10(a)). (La lame demi-onde et l'analyseur peuvent être retirés quand nécessaire.)

On a utilisé la même référence pour les azimuts des polarisations incidente et diffusé : l'angle 0° correspond à un champ électrique parallèle au plan d'incidence (polarisation *p*).

D. Minimisation du champ lointain à l'aide de l'analyseur

L'azimut de la polarisation incidente a été varié de 0° à 90° (la lame demi-onde tourne de 0° à 45°). A chaque azimut, nous avons effectué une minimisation du champ lointain à l'aide de l'analyseur. La valeur de l'azimut minimisant le signal indésirable varie faiblement avec la polarisation incidente (de 80° à 110° environ). A partir des spectres Raman champ total et champ lointain, nous avons calculé l'intensité du signal en ajustant le pic du silicium à 520 cm^{-1} .

La figure 3-12 présente le signal champ total, champ lointain, ainsi que le contraste, en fonction de l'azimut de la polarisation incidente à analyseur « optimal ». Nous constatons qu'à la polarisation 0° , la valeur de contraste (1,15 environ) n'est pas améliorée avec l'analyseur comparé au cas sans analyseur présenté dans la partie 3.I.D. La raison de ce résultat est que, pour cette polarisation incidente (polarisation p), le champ proche et le champ lointain ont tous deux des polarisations proches et sont simultanément compensés par l'analyseur. Il n'est pas avantageux non plus de maximiser le contraste pour une polarisation s (perpendiculaire au plan d'incidence), car le champ proche est très peu exalté pour cette polarisation. On devrait donc s'attendre, pour l'azimut « optimal » de la polarisation incidente, à une valeur intermédiaire. En effet, le contraste maximum de 4 a été trouvé pour un azimut de la polarisation incidente d'environ 45° (Figure 3-13). Cette valeur est proche à celle utilisée par le groupe de Mehtani ⁹².

La compensation du champ lointain par analyseur permet donc, d'augmenter le contraste de façon importante et rend les résultats de la technique TERS plus facilement interprétables.

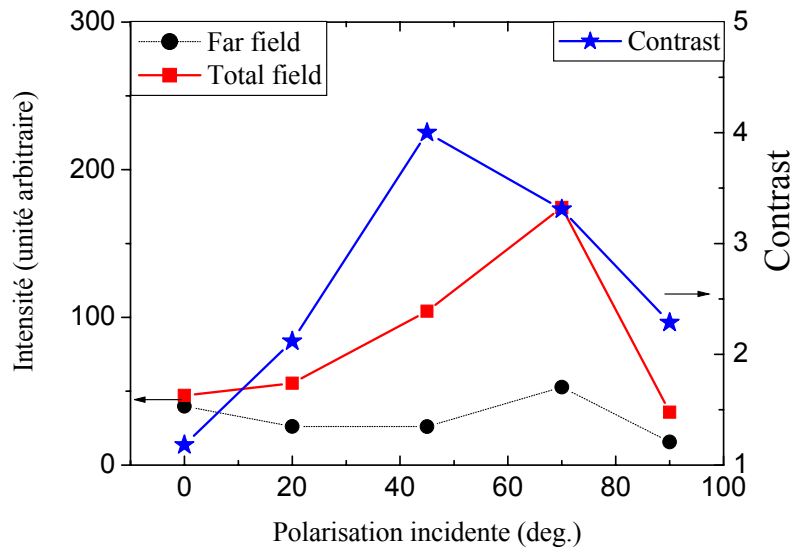


Figure 3-12 : Signal Raman champ total, champ lointain (axe de gauche) et contraste (axe de droite) en fonction de la polarisation incidente. A chaque mesure, l'azimut d'analyseur a été fixé de sorte à minimiser le champ lointain.

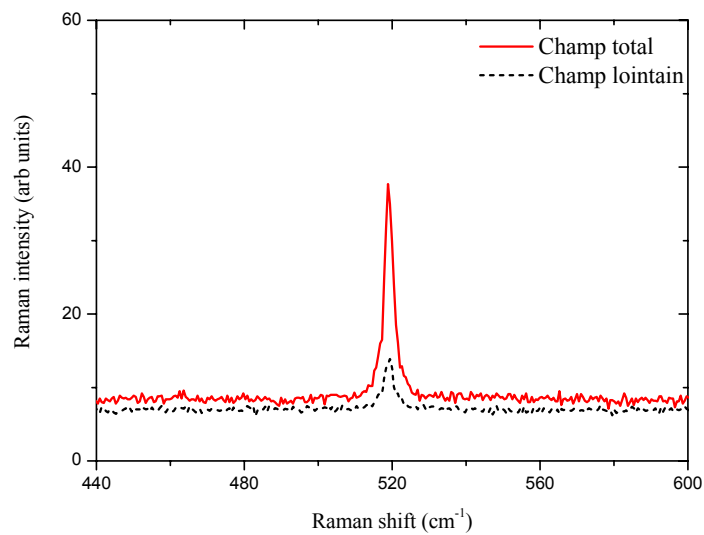


Figure 3-13 : Contraste ($\times 4$) sur c-Si pour une polarisation incidente de 45° . L'azimut de l'analyseur est celui minimisant le champ lointain.

E. Optimisation à l'aide de l'azimut de l'échantillon

Dans les expériences précédentes, nous n'avons pas tenu compte de l'azimut de l'échantillon. Nous l'utiliserons comme un paramètre d'optimisation du contraste observé.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la variation du champ lointain en fonction de l'azimut de l'échantillon θ prédite par la théorie. La lame demi-onde a été mise à 0° , l'analyseur a été successivement fixé à 0° et à 90° . L'échantillon a été tourné autour de sa normale de 0° à 360° .

La Figure 3-14 montre un très bon accord entre l'expérience et la simulation du champ lointain. Les données expérimentales ont été décalées pour être en phase avec la courbe théorique car l'azimut $\theta = 0^\circ$ est initialement inconnu.

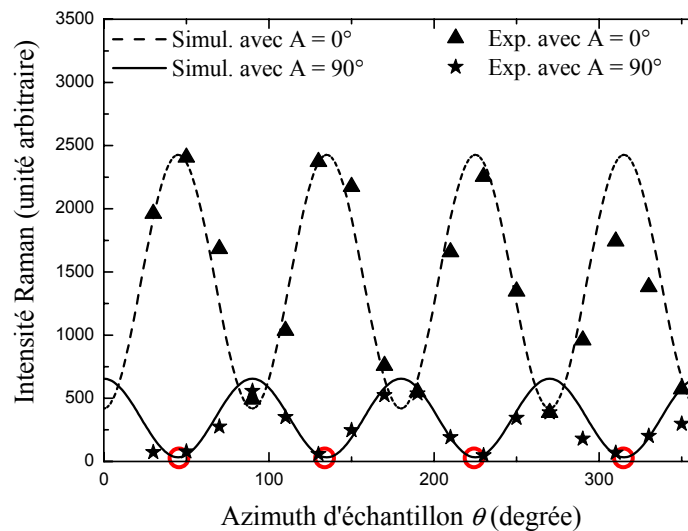


Figure 3-14 : Intensité mesurée (symboles) et simulée (lignes) du champ lointain en fonction de l'azimut de l'échantillon. La lame demi-onde est fixée à 0° ; deux azimuts de l'analyseur ont été utilisés, 0° et 90° .

Par ailleurs, cette expérience permet d'identifier (ou déterminer) trois paramètres importants:

- L'orientation cristallographique de l'échantillon : par la périodicité de la courbe d'intensité. Dans notre cas, une période de 90° indique une orientation (001). En fait, on peut déduire l'orientation cristallographique sans informations a priori.
- L'angle d'incidence φ_0 : par les excursions des deux courbes, analyseur à 0° et à 90° . (Dans le cas $\varphi_0 = 0^\circ$ - rétrodiffusion normale – les courbes sont des droites horizontales.)
- L'azimut initial de l'échantillon ($\theta = 0^\circ$) : à partir du déphasage entre la courbe expérimentale et la simulation.

Nous nous sommes concentrés par la suite sur la compensation du champ lointain à l'aide de l'azimut de l'échantillon. Les mesures précédentes nous ont donné une estimation des valeurs « optimales » de θ pour le cas où la lame demi-onde est à 0° . En effet, les paramètres optimisés sont les suivants : analyseur $A = 90^\circ$ et azimut échantillon $\theta = 45^\circ$ (ou $135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$) (les cercles rouges sur la Figure 3-14).

Par ailleurs, une réinspection de la Figure 3-12, montre que le champ proche (la différence entre le champ total et le champ lointain) atteint son maximum pour une polarisation incidente à 70° (même si le contraste maximum n'est pas atteint pour cet azimut). En conséquence, pour cette polarisation incidente, le contraste optimal peut être obtenu en minimisant le champ lointain par une rotation de l'échantillon et un ajustement simultané de l'azimut d'analyseur.

Par conséquent, nous avons « relancé » le code de simulation pour identifier les conditions optimales (en termes des azimuts A et θ) pour une polarisation incidente de 70° . La Figure 3-15 représente le champ lointain simulé en fonction de θ pour plusieurs paires d'azimuts lame - analyseur différentes. La minimisation du champ lointain est atteinte avec la lame à 70° , l'échantillon à 83° et l'analyseur à 100° . En utilisant ces trois valeurs, nous avons pu compenser le champ lointain presque totalement. La mesure avec pointe AFM en contact résulte en un contraste de près de 40 (Figure 3-16).

Il faut noter qu'il est impossible, en principe, d'annuler complètement le champ lointain car les contributions de chacun des trois phonons (TO_1 , TO_2 et LO) s'additionnent et il est impossible de les supprimer simultanément. De plus, dans la pratique, il existe souvent des effets de dépolarisation générés par une rupture de la symétrie cristalline de l'échantillon (présence d'impuretés, de cristallites, de zones amorphes, etc.).

A l'aide d'analyseur, nous avons pu aussi augmenter le contraste sur l'échantillon de CdS, de 1,8 à 4 (Figure 3-17). Le contraste « optimal » n'est pas aussi grand que celui atteint pour le c-Si car la structure cristalline de CdS n'était pas connue précisément (couche monocristalline déposée par « *sputtering* »).

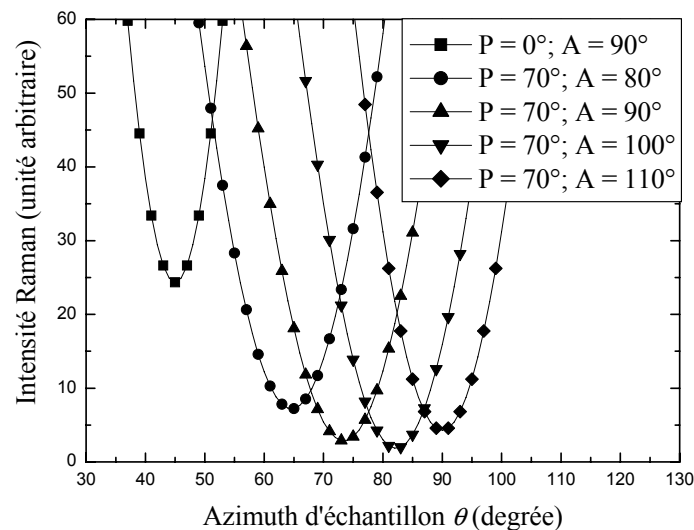


Figure 3-15: Intensité du champ lointain en fonction de l'azimut de l'échantillon pour deux polarisations incidentes (azimuts de la lame demi-onde) et quatre azimuts de l'analyseur.

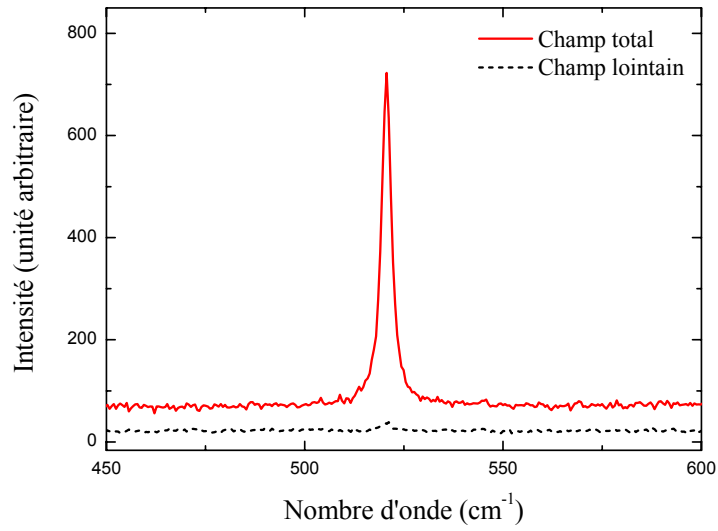


Figure 3-16 : Contraste maximal (~ 40) sur c-Si orienté (001) obtenu avec une polarisation incidente de 70° , azimuth de l'analyseur à 100° et celui de l'échantillon à 83° .

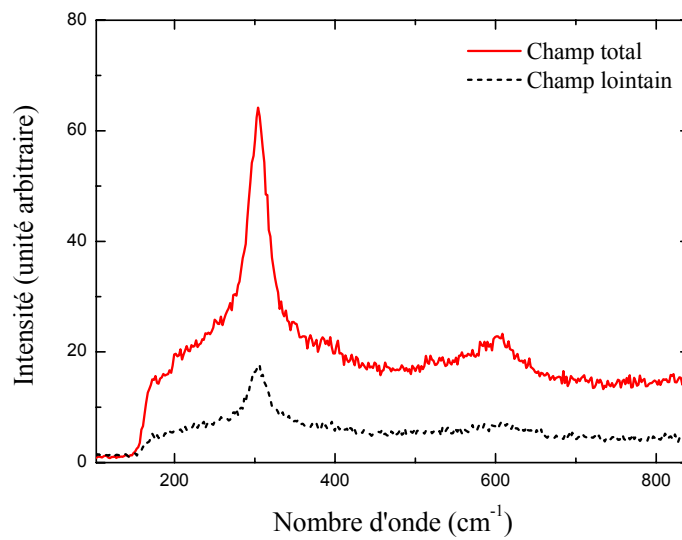


Figure 3-17 : Contraste de ~ 4 sur l'échantillon de CdS obtenu pour une polarisation incidente de 40° et azimuth de l'analyseur à 90° . L'azimut de l'échantillon n'a pas été optimisé.

F. Discussion des résultats

Une augmentation du contraste peut être, bien évidemment, obtenue non seulement par la compensation du champ lointain, mais également par une plus forte exaltation du champ proche. Cette dernière dépend de bon nombre de paramètres de la pointe (matériau, taille, forme, ...) que nous avons discutés, en partie, auparavant. En conséquence, la valeur maximale de contraste obtenue à l'aide de la méthode précédente varie sensiblement d'une pointe à l'autre. Nous avons trouvé expérimentalement des valeurs de contraste allant de 9 à 40 avec une moyenne de 12 pour les pointes Si_3N_4 recouvertes d'or. Le point important est que, quelle que soit la pointe utilisée, le meilleur contraste est toujours obtenu pour les paramètres optimaux donnés ci-dessus. Ces résultats révèlent les potentialités de la configuration TERS "polarisée" pour l'amélioration du contraste observé sur les échantillons à forte contribution de champ lointain (les échantillons massifs ou *bulk*, le plus souvent). De plus, les résultats expérimentaux ont clairement montré que la pointe TERS non seulement amplifie les champs incident et diffusé mais, de surcroît, modifie leurs états de polarisation respectifs. Cette dernière modification sera décrite quantitativement par un modèle simple exposé dans la partie suivante.

Il est clair que, dans la pratique, l'approche de la compensation du champ lointain est potentiellement applicable - en tant qu'« amplificateur de contraste » - sur n'importe lequel matériau cristallin de présentant un faible contraste TERS.

III. Modèle phénoménologique de la pointe

Dans la partie précédente, nous avons optimisé le contraste en minimisant le champ lointain dans le silicium sans faire aucune hypothèse sur la polarisation du champ proche. Or, cette dernière est également un paramètre très important de l'expérience TERS. Ainsi, des études plus ou moins approfondies sur les propriétés de polarisation de l'exaltation de la pointe en TERS ont été menées par des groupes aussi bien « théoriques »^{84,85,86} qu'« expérimentaux »¹¹³.

Dans cette partie, nous présentons un modèle simple des propriétés de polarisation (ou polarimétrique) de l'exaltation de la pointe TERS en introduisant un tenseur "d'amplification" de manière phénoménologique. Ce tenseur décrit l'interaction de la pointe avec le champ électromagnétique. Les éléments de ce tenseur peuvent être déterminés expérimentalement.

A. Modèle de l'exaltation de la pointe

Le champ lointain est toujours calculé à l'aide de la formule 3-9, dans la même géométrie expérimentale (Figure 3-10(a)).

La pointe est supposée être perpendiculaire à la surface de l'échantillon (Figure 3-18). Le calcul du champ proche est modifié par l'introduction d'un tenseur d'"amplification TERS" A qui décrit l'interaction de la pointe (ou, plus généralement, du système pointe - échantillon) avec le champ électromagnétique (incident et diffusé). Le tenseur A est de forme diagonale dans le référentiel de l'échantillon,

$$A = \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad \text{Equation 3-10}$$

où a et b ($a > b$) sont les facteurs phénoménologiques de l'amplification TERS suivant les trois directions, x' , y' (b) et z' (a). Les propriétés TERS du système pointe - échantillon déterminent les valeurs concrètes des facteurs d'amplification. Il est intéressant de noter qu'un tenseur similaire a été proposé et utilisé avec succès par Creighton pour modéliser l'effet SERS^{114,115}.

Le tenseur A se transforme exactement comme les tenseurs Raman R_j de l'échantillon. Ainsi, son expression A' dans le référentiel du laboratoire est

$$A' = F_{10}^T T_y^T(\varphi) T_x^T(\theta) A T_x(\theta) T_y(\varphi) F_{01} \quad \text{Equation 3-11}$$

où T et F sont les mêmes matrices que celles figurant dans l'équation 3-8 ; leurs expressions sont données dans l'annexe A.

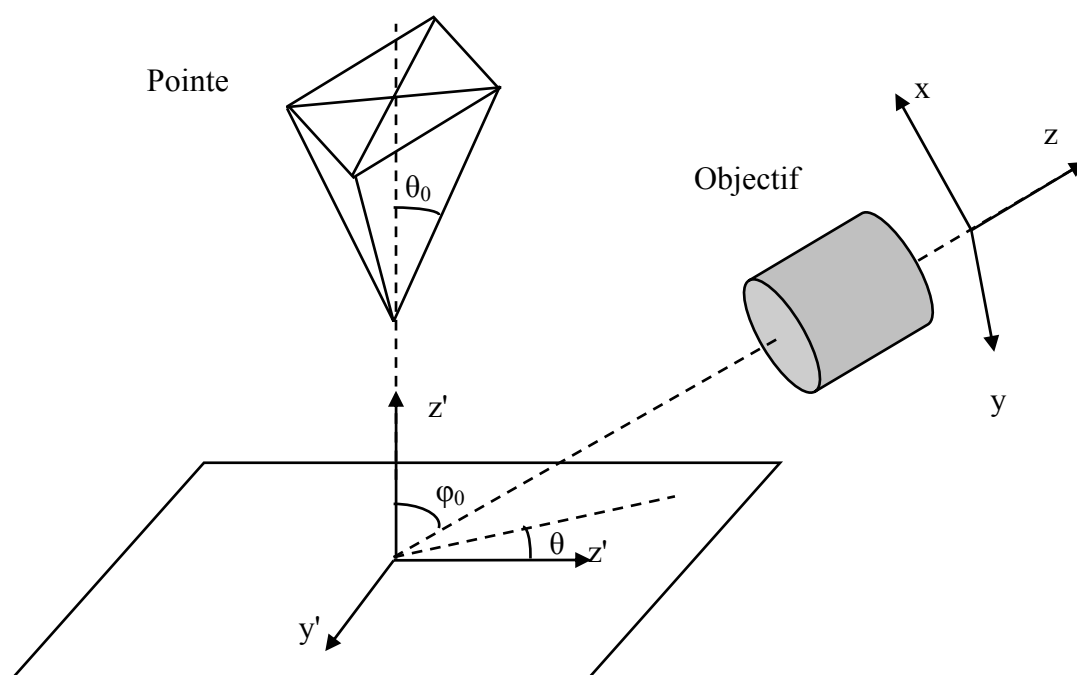


Figure 3-18 : Géométrie du modèle : référentiels de l'échantillon ($x'y'z'$) et de laboratoire (xyz). L'axe z' est aligné avec la normale de l'échantillon ; l'axe z est aligné avec la direction de propagation de la lumière. L'axe x se trouve dans le plan de la diffusion défini par z' et z . La pointe est supposé être perpendiculaire à la surface. L'effet d'une pointe non unidimensionnelle est obtenu en moyennant les réponses pour quatre positions géométriques, (1) à (4), faisant un angle θ_0 avec l'axe de symétrie.

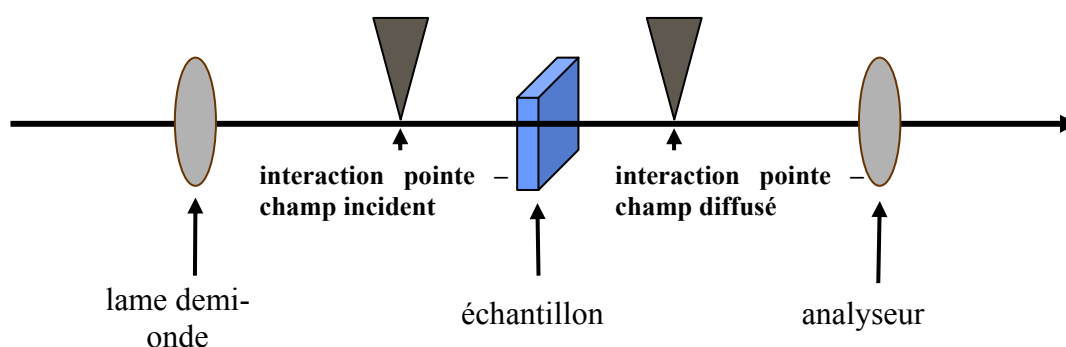


Figure 3-19 : Schéma de principe de l'interaction pointe - rayonnement dans une expérience de TERS polarisé.

Il est important de noter que la pointe intervient deux fois sur le parcours lumineux : elle interagit aussi bien avec le champ incident qu'avec le champ diffusé, avant et après la diffusion Raman, respectivement (cf. Figure 3-19). L'intensité du champ proche est, par conséquent, donnée par

$$I_{\text{ef}} = \sum_k \left| v_s^T A'^T R'_k A v_i \right|^2 \quad \text{Equation 3-12}$$

Cette expression montre que l'on peut définir des tenseurs Raman « effectifs » en posant

$$R_k'' = A'^T R'_k A' \quad \text{Equation 3-13}$$

Avec cette définition, l'équation 3-12 décrivant le champ proche prend exactement la même forme que l'équation 3-9 décrivant le champ lointain.

Il faut noter que les facteurs d'amplification a et b du tenseur A dépendent, en général, de la longueur d'onde. Dans le cas où le mécanisme d'exaltation se caractérise par une forte dépendance en longueur d'onde, deux tenseurs d'amplification de la pointe distincts, A_{inc} et A_{diff} , devraient être utilisés pour le champ incident et le champ diffusé, respectivement. Par exemple, l'excitation de LSP dans une pointe en argent montre une résonance assez raide avec la longueur d'onde⁸³. Dans le cas de l'or, la résonance est souvent plus large¹¹⁶. Dans tous nos calculs, nous avons posé $A_{\text{inc}} = A_{\text{diff}} = A$.

L'équation 3-12 représente, en principe, l'expression de l'intensité amplifiée par une pointe unidimensionnelle (c.-à-d., extrêmement fine) perpendiculaire à la surface. Cependant, une pointe réelle possède un angle d'ouverture fini et peut être éventuellement inclinée par rapport à la normale de l'échantillon. Par conséquent, l'équation 3-12 devrait être moyennée sur angle d'ouverture solide de la pointe en tenant compte de ses paramètres géométriques. Etant impossible d'obtenir une solution exacte de ce problème, nous avons moyenné numériquement l'équation 3-12 en calculant les intensités créées par chacune des quatre positions $m = 1, 2, 3, 4$ données dans la Figure 3-18. Ces positions correspondent aux quatre arêtes d'une pyramide dont l'angle d'ouverture est $2\theta_0$.

L'expression des tenseurs A_m pour la position m est

$$A_m = T_m^T(\theta_0) A T_m(\theta_0) \quad \text{Equation 3-14}$$

où les matrices de transformation $T_m(\theta_0)$ (ou « matrices de tilt ») sont données dans l'annexe A.

Il faut noter que le choix du nombre et de la disposition des points m utilisés dans le calcul de la moyenne au-dessus n'est pas conditionné par la forme réelle de la pointe, mais représente uniquement un moyen simple pour simuler l'étendue spatiale de celle-ci. L'approche peut être clairement appliquée à tout type de pointe, symétrique ou non par rapport à son axe. Par conséquent, l'angle θ_0 est un paramètre « libre » dépendant de la procédure de calcul de moyenne choisie. Intuitivement, θ_0 est « directement proportionnel » à l'angle d'ouverture de l'extrémité de la pointe, mais ne doit pas être considéré comme étant numériquement identique à celui-ci.

Les tenseurs A_m sont exprimés dans le référentiel du laboratoire, en complète analogie avec l'équation 3-8,

$$A'_m = F_{00}^T T_y^T(\varphi_0) A_m T_y(\varphi_0) F_{00} \quad \text{Equation 3-15}$$

L'intensité du champ proche moyenné prend alors la forme

$$\bar{I}_{tef} \propto \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \sum_k \left| v_s^T R_k^{(m)} v_i \right|^2 \quad \text{Equation 3-16}$$

où N est le nombre de positions m utilisées ($N = 4$ dans nos calculs). Le tenseur Raman "effectif" $R_k^{(m)}$ est calculé pour chaque position m

$$R_k^{(m)} = A_m'^T R_k' A_m' \quad \text{Equation 3-17}$$

Au final, l'intensité Raman totale est la somme de la contribution du champ lointain (Equation 3-9) et celle du champ proche (Equation 3-16)

$$I_{tf} = I_{ff} + \alpha \bar{I}_{tef} \quad \text{Equation 3-18}$$

où α , le « facteur d'ombrage » due à la pointe, a été supposé égal à un dans nos expériences.

B. Partie expérimentale

Des mesures TERS ont été effectuées dans le but de valider le modèle. Les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans la partie 3.I.D ont été utilisées : pointe *Veeco* en Si_3N_4 recouverte de 10 nm Cr + 60 nm Au ; laser Ar à 514nm avec une intensité inférieure à 1mW. Les mesures ont montré une bonne reproductibilité pour la majorité de pointes utilisées.

Des échantillons de c-Si à deux orientations cristallographiques, (001) et (111), ont été caractérisés. Les échantillons ont été montés sur un support tournant permettant à rotation de 360° avec une précision de $\pm 5^\circ$. Les polarisations incidente et diffusée ont été variées, à l'aide de la lame demi-onde et de l'analyseur respectivement, avec une précision de $\pm 5^\circ$ sur les azimuts.

C. Résultats expérimentaux

Pour mettre en évidence le rôle joué par le tenseur d'amplification A , on peut varier un des trois paramètres expérimentaux intervenant dans l'équation 3-18 : la polarisation incidente (donnée par l'azimut P), la polarisation diffusée (donnée par A) et l'azimut de l'échantillon (noté par S) et comparer ensuite les courbes expérimentales aux prédictions du modèle. Nous avons tout d'abord choisi de varier P en raison de la simplicité expérimentale (par rapport à une variation de S) et de l'insensibilité à la polarisation incidente du spectromètre (par rapport à une variation de A).

Les Figures 3-20 (a) et (b) représentent, respectivement, les deux intensités, champ lointain et de champ total, de la bande Raman à 520 cm^{-1} , ainsi que le contraste, mesurés sur un échantillon de c-Si orienté (001). L'analyseur a été fixé à 90° (perpendiculaire au plan d'incidence) et l'échantillon a été tourné à 45° autour de sa normale (l'azimut 0° de l'échantillon est celui pour lequel l'axe cristallographique [100] se retrouve dans le plan d'incidence). Les paramètres expérimentaux ont été ajustés pour suivre les données expérimentales de manière suivante : tout d'abord, les

valeurs de P , A et S sont déterminées à partir des courbes, simulée et expérimentale, du champ lointain ; ensuite, on ajuste les paramètres liés à la pointe (a , b et α) en calculant le champ total avec l'équation 3-18, puis en simulant la courbe expérimentale correspondante.

Les Figures 3-20 (a) et (b) montrent que les courbes d'intensité champ lointain et champ total, de même que le contraste, simulées à l'aide du modèle sont en très bon accord avec les points expérimentaux pour un échantillon de c-Si orienté (001). La Figure 3-21 (a) et (b) représente les résultats obtenus dans les mêmes conditions sur un échantillon de c-Si orienté (111). Là encore, l'accord entre mesures et calculs est très satisfaisant, en particulier pour les intensités. (Les déviations sur le contraste sont plus grandes car celui-ci est donné par le rapport de deux quantités expérimentales, les deux intensités.)

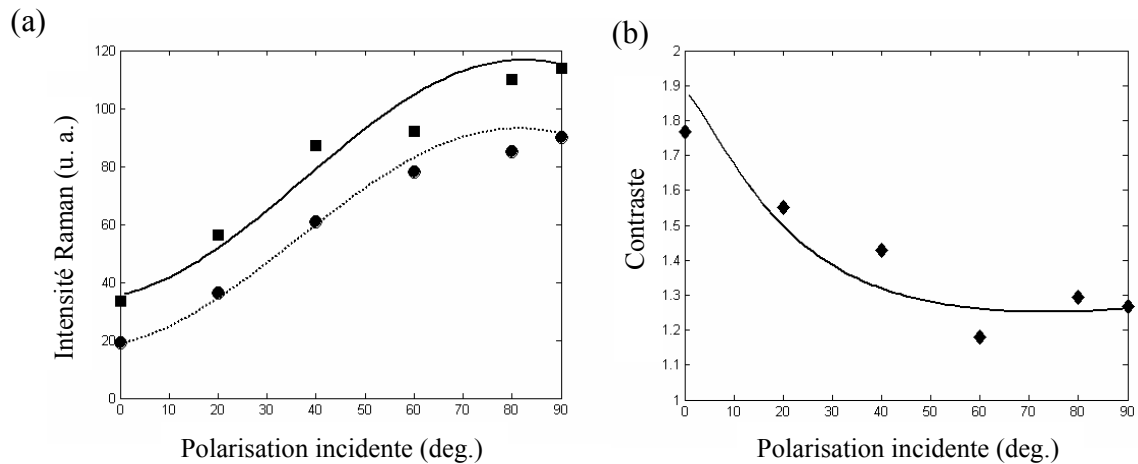


Figure 3-20 : (a) Intensité Raman de la bande à 520 cm^{-1} de c-Si orienté (001) en fonction de la polarisation incidente P : expérience (points) et simulation (lignes) ; (b) contraste calculé à partir de (a) : expérience (points) et simulation (lignes). L'analyseur est fixé à 90° ; l'azimut de l'échantillon est 45° .

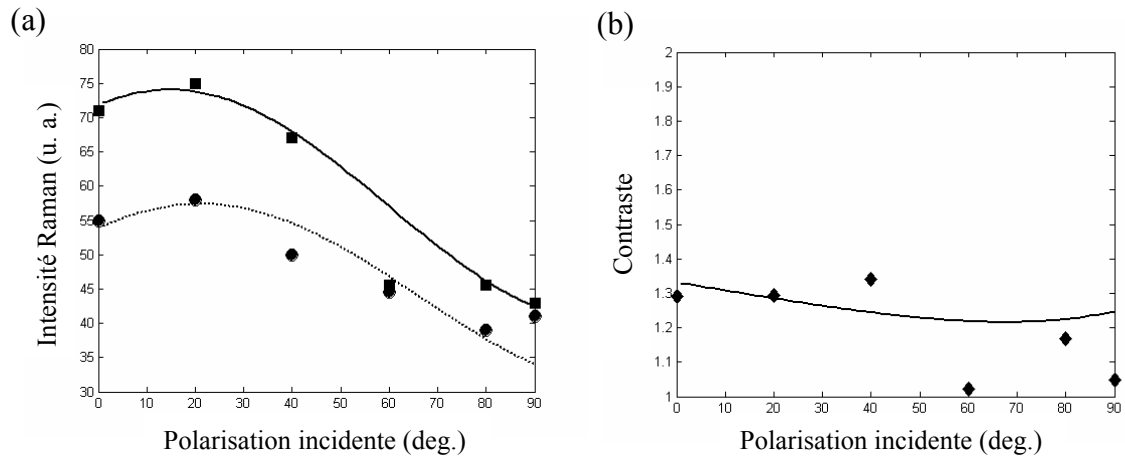


Figure 3-21 : (a) Intensité Raman de la bande à 520 cm^{-1} de c-Si orienté (111) en fonction de la polarisation incidente P : expérience (points) et simulation (lignes) ; (b) contraste calculé à partir de (a) : expérience (points) et simulation (lignes). L'analyseur est fixé à 90° ; l'azimut de l'échantillon est 45° .

Il est à noter que les équations (3-9) et (3-16) indiquent une interchangeabilité potentielle entre la lame demi-onde et l'analyseur. En d'autres termes, les mêmes résultats devraient être trouvés après un échange de la lame et l'analyseur. Cependant, dans la pratique, effectuer des mesures en fonction de l'azimut de l'analyseur est moins satisfaisant car l'efficacité du réseau de diffraction du spectromètre Raman est sensible à la polarisation.

Pour montrer l'influence de l'azimut de l'analyseur, nous avons remesuré les courbes en fonction de la polarisation incidente pour différentes valeurs de l'azimut d'analyseur. Figure 3-22 affiche les contrastes ainsi obtenus sur c-Si (001) tourné à 45° . Un contraste élevé peut être obtenu en combinant des valeurs appropriées d'azimuts de la lame et de l'analyseur.

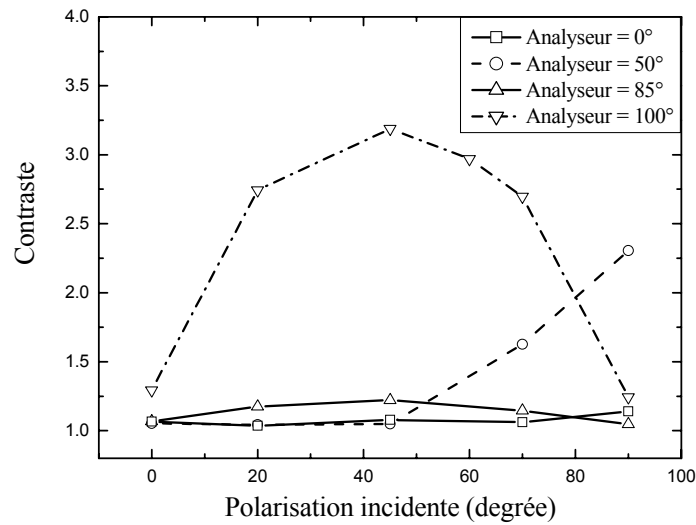


Figure 3-22 : Contraste (rapport des intensités du pic 520 cm^{-1} de c-Si (001) mesurées sans et avec pointe) en fonction de la polarisation incidente pour différents azimuts de l'analyseur.

Motivés par ces résultats, nous avons calculé les intensités champ total et champ lointain, en minimisant le dernier à l'aide de l'analyseur pour chaque position de la lame, et les avons comparées avec les mesures correspondantes présentées dans la Figure 3-23.

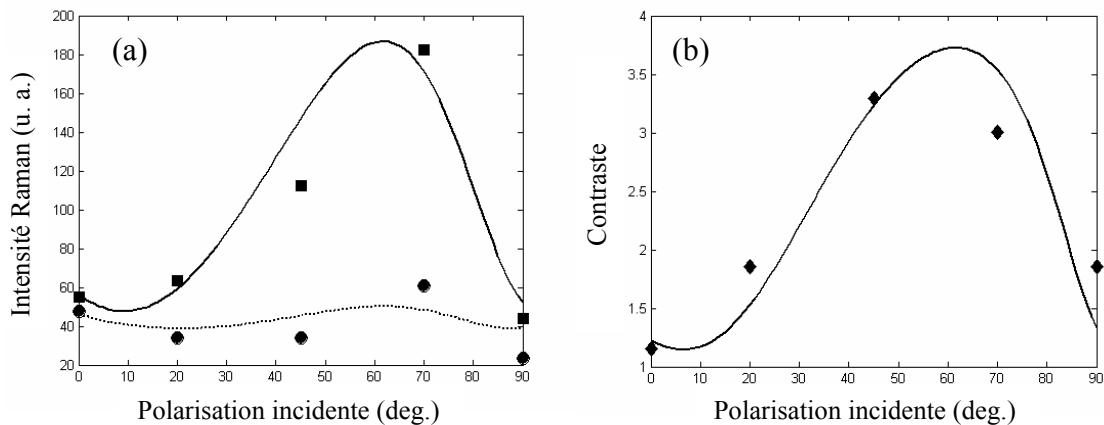


Figure 3-23 : (a) Intensité Raman de la bande de 520 cm^{-1} de c-Si (001) en fonction de la polarisation incidente P : expérience (points) et simulation (lignes) ; (b) contraste calculé à partir de (a) : expérience (points) et simulation (ligne). Pour chaque polarisation incidente, l'analyseur a été tourné de manière à minimiser le champ lointain. L'azimut de l'échantillon a été fixé à 45° .

Bien évidemment, la forme des courbes diffère de celle obtenue à azimuth de l'analyseur fixe (Figures 3-20 et 3-21) ; en particulier, le maximum de contraste est atteint pour une valeur intermédiaire de l'azimuth de la lame, comme discuté auparavant. Les courbes calculées à l'aide du modèle sont également en très bon accord avec les données expérimentales.

Les courbes de simulation représentées dans les Figures 3-20 (a), 3-21 (a), 3-23 (a) ont été obtenues pour les paramètres de tenseur d'amplification suivants : $a / b = (6,1 \pm 0,3) / 1$. Ce rapport a été trouvé reproductible pour un ensemble de pointes différentes. Notons que les valeurs absolues de a et b ne peuvent pas être obtenues car elles sont liées au coefficient de normalisation qui varie avec les conditions expérimentales. En revanche, le rapport a / b caractérisant les propriétés polarimétriques de la pointe, est un paramètre reproductible dans une expérience TERS.

D. Discussion du modèle

Le modèle simple du TERS faisant appel au tenseur d'amplification s'accorde assez bien avec les données expérimentales obtenues sur des échantillons de c-Si orienté (001) et (111). Il reproduit fidèlement le comportement de l'intensité Raman en fonction de la polarisation incidente dans plusieurs conditions expérimentales (azimuth analyseur d'abord fixé, puis varié). Même si ces résultats prouvent bien la pertinence du modèle, d'autres « démonstrations » de sa cohérence peuvent être trouvées dans la littérature sur l'effet TERS. Ainsi, Aigouy *et al.*¹⁰³ ont étudié expérimentalement les propriétés de polarisation d'une pointe sans ouverture dans une configuration de microscopie à champ proche. Ils ont trouvé que la pointe, sur le plan polarisation de la lumière, se comporte comme un analyseur (éventuellement imparfait) vis-à-vis de la lumière incidente. L'interprétation de leurs expériences et tout à fait compatible avec la description tensorielle de la pointe dans notre modèle, attribuant une amplification préférentielle à la composante du champ verticale (le long de l'axe de la pointe).

Notre modèle se trouve également en accord quantitatif avec les simulations de Richards *et al.*^{84,85,86}, sur une pointe TERS métallisée. Ces auteurs ont calculé

numériquement les facteurs d'amplification pour des polarisations incidentes p et s . Elevé à la puissance quatre, le rapport expérimental des facteurs d'amplification, $a : b$, déterminé à partir du modèle, s'accorde très bien avec le rapport d'exaltations simulés par ces auteurs.

Les mêmes auteurs ont prédit numériquement un phénomène de « *cross-polarization* », c.-à-d. la conversion de polarisation p en s et réciproquement par la pointe. Le modèle du tenseur d'amplification tient naturellement compte de la présence de « *cross-polarization* » en moyennant la réponse effective de la pointe sur l'angle d'ouverture de celle-ci. Sans cette moyenne, le simple calcul avec une pointe à ouverture angulaire nulle (équation 3-13) ne s'accorderait pas avec les observations expérimentales.

Il est intéressant d'étudier l'influence du paramètre θ_0 modélisant l'ouverture angulaire sur l'intensité diffusée. La Figure 3-24, montre une faible augmentation de l'intensité totale avec θ_0 suivie par une décroissance rapide pour des valeurs de θ_0 plus grandes. Cette dépendance à de faibles valeurs de θ_0 a été déjà prédite à la base de la théorie de la diffusion appliquée à un cône conducteur parfait¹¹⁷. De même, elle a été expérimentalement vérifiée par des mesures en NSOM sans ouverture avec des pointes recouvertes de Pt possédant des angles d'ouverture angulaire différents¹¹⁸. De plus, la Figure 3-24 indique l'existence d'un angle d'ouverture angulaire optimal pour l'exaltation ce qui est en accord avec les prédictions de Goncharenko *et al.*⁸¹.

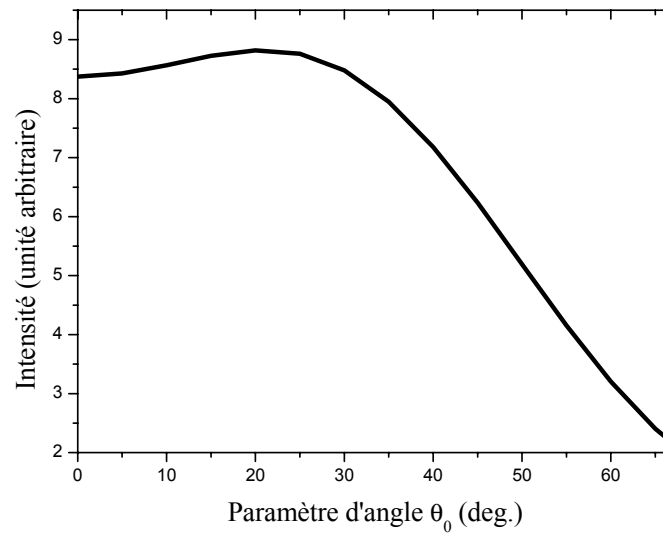


Figure 3-24 : Calcul de l'intensité diffusée totale (pointe en contact) de la raie 521cm^{-1} de c-Si (001) en fonction du paramètre θ_0 . La polarisation incidente est parallèle au plan d'incidence (polarisation p)

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les expériences de diffusion Raman en champ proche (TERS) réalisées sur notre instrument. Dans un premier temps, des mesures sur plusieurs types d'échantillons ont été présentées et commentées : CdS, BCB, c-Si en AFM-TERS et BCB en STM-TERS. Le mode AFM-TERS montre un contraste relativement faible (correspondant à un facteur d'amplification A variant de 40 à 10^3). De plus, la plus forte valeur pour le facteur d'amplification a été obtenue sur l'échantillon de c-Si sur lequel l'identification sans ambiguïtés de la composante champ proche est difficile. En revanche, les mesures en mode STM - TERS montrent des valeurs de contraste assez fortes. Ce grand contraste est à attribuer exclusivement à l'exaltation de champ proche, car tous les « effets parasites » (artefacts) comme réflexion sur la pointe, modification de l'angle d'incidence, ombrage,... s'ils ont lieu, ne peuvent ni ajouter ni soustraire des contributions au signal total du même ordre de grandeur que l'intensité du champ lointain (ou, autrement dit, modifier le contraste de plusieurs unités). Par conséquent, une augmentation jusqu'à 100 fois du signal Raman ne peut être expliquée que par un effet d'exaltation du champ électromagnétique. Les

récentes mesures cartographiques en mode STM – TERS effectuées au laboratoire ont bien montré une résolution « sub-longueur d'onde » et donc, confirmé la contribution prépondérante du champ proche au signal Raman. En revanche, le faible contraste observé avec les pointes AFM rend les résultats obtenus dans ce mode plus difficiles à interpréter et à exploiter.

Dans la deuxième partie, nous avons développé une procédure de maximisation du contraste dans les mesures sur des échantillons cristallins. Elle se base sur la compensation de la contribution du champ lointain au signal total moyennant l'introduction d'un analyseur dans le spectromètre Raman (configuration de Raman polarisé). Le champ proche n'étant généralement pas polarisé de la même façon que le champ lointain, l'utilisation des « bons » paramètres de la polarisation incidente, la polarisation diffusée et l'azimut de l'échantillon, peut améliorer significativement le contraste. Cette approche peut contribuer à une utilisation plus efficace de la technique TERS, notamment sur des échantillons massifs où une large contribution de champ lointain est présente.

La validation de la méthode du Raman polarisé sur des échantillons de c-Si dans la deuxième partie nous a clairement indiqué que la pointe modifie la polarisation du champ proche, phénomène déjà prédit et partiellement étudié par quelques groupes. En conséquence, dans la troisième partie, nous avons proposé un modèle phénoménologique de l'interaction de la pointe avec le champ électromagnétique. Le modèle, malgré son caractère phénoménologique et sa simplicité, peut être utilisé comme un outil puissant de description quantitative des expériences en TERS polarisé par la détermination du rapport $a : b$ pour les pointes utilisées, en sus de leur facteur d'amplification. Alors que ce dernier reste toujours la principale préoccupation de tous les groupes TERS, une meilleure compréhension ainsi qu'une description fidèle des propriétés polarimétriques de la pointe pourraient ouvrir la voie à de nouvelles applications, une fois la technique bien maîtrisée. Le champ d'applications du modèle peut aussi être facilement étendu à des matériaux cristallins autres que le c-Si, voire à des systèmes ordonnés de molécules tels qu'une couche d'adsorbats sur une surface métallique atomiquement plate.

Chapitre 4. Caractérisation de contraintes dans le silicium par micro-Raman polarisé en rétrodiffusion oblique

SOMMAIRE

CHAPITRE 4. CARACTERISATION DE CONTRAINTES DANS LE SILICIUM PAR MICRO-RAMAN POLARISE EN RETRODIFFUSION OBLIQUE	134
I. INTRODUCTION	137
II. THEORIE ET METHODOLOGIE.....	141
A. <i>La mesure de contraintes dans le silicium par spectroscopie Raman</i>	141
B. <i>Modélisation de l'ouverture numérique de l'objectif</i>	144
C. <i>Méthodologie de détermination du tenseur des contraintes:</i>	147
III. PARTIE EXPERIMENTALE	149
IV. RESULTATS ET DISCUSSION	150
A. <i>Effet de l'ouverture numérique finie de l'objectif</i>	151
B. <i>Sensibilité et précision de la méthode</i>	155
C. <i>Analyse des contraintes dans la structure Si / SiGe</i>	161
V. EXTENSION DE LA METHODE AU CAS DU RAMAN CONVENTIONNEL	165
VI. CONCLUSION.....	169

L'importance de la spectroscopie de Raman pour la caractérisation des matériaux a été soulignée dans le premier chapitre. En particulier, dans le cas des matériaux cristallins, le spectre Raman contient des informations sur les liaisons entre les atomes du réseau et, par extension, sur toute brisure potentielle de symétrie. Si le cristal est soumis à des contraintes mécaniques, les distances interatomiques sont modifiées et donc, les fréquences des modes de vibration Raman le sont également. En comparant les fréquences Raman observées avec celles d'un échantillon de référence non contraint, il est possible de détecter la présence de contraintes dans le matériau, de même que d'en déduire quantitativement l'intensité. Cette approche est d'un grand intérêt pratique, car elle rend possible la caractérisation de structures cristallines semiconductrices couramment utilisées dans l'industrie microélectronique.

Dans ce chapitre, pour ce qui est de sa partie expérimentale, nous nous focaliserons sur des mesures faites en microscopie Raman « conventionnelle » ou encore, « Raman en champ lointain » - par opposition aux mesures « en champ proche » présentées dans le chapitre précédent. En effet, notre appareil, basé sur le couplage optique du spectromètre Raman avec l'AFM, nous permet de réaliser des expériences en microscopie Raman en rétrodiffusion oblique (ou « hors axiale »). Comme nous le verrons par la suite, cette configuration particulière a des avantages par rapport à la configuration confocale conventionnelle. A la base des expériences accessibles dans notre géométrie à rétrodiffusion oblique, nous proposons une méthodologie de détermination de la nature et des grandeurs des contraintes, présentes dans une structure semiconductrice à base de silicium. Plus concrètement, après avoir enregistré les spectres Raman pour un ensemble de positions azimutales de l'échantillon, nous relevons les variations de fréquence et de largeur de raie des modes Raman en fonction de l'azimut ce qui nous renseigne, au final, sur la forme et les composantes du tenseur des contraintes. Cette méthode peut être appliquée à des cristaux de structure cubique à orientation inconnue a priori (par exemple, (001), (110) ou (111)) et peut être étendue, en principe, à d'autres groupes de symétrie cristalline. Nous l'avons validée expérimentalement sur une structure type de l'industrie microélectronique, Si / SiGe, et avons déduit le tenseur des contraintes présentes dans la structure.

Du point de vue purement instrumental, les expériences ne font pas appel à la « capacité » AFM de l'appareil (malgré le fait que le porte-échantillon AFM est utilisé). L'objectif en incidence oblique (50×), utilisé pour les mesures « champ proche », est également utilisé ici et l'effet dû son ouverture numérique finie est pris en compte par le modèle théorique.

I. Introduction

Les paramètres de la structure d'un cristal conditionnent directement les modes de vibration du réseau atomique - ou les phonons – qui, à leur tour, modifient le spectre Raman du matériau. De ce fait, la spectroscopie Raman est devenue un des outils les plus utilisés pour la détermination des contraintes dans les matériaux cristallins et en particulier, dans les semiconducteurs^{119,120,121,122,123} (1). La cartographie des contraintes atteint couramment des résolutions spatiales se situant à l'échelle inférieure au micromètre^{124,125,126,127,128,129,130}.

Malgré les nombreux avantages de la microscopie Raman (micro-Raman ou μ R) confocale conventionnelle, une détermination quantitative complète du tenseur des contraintes n'a pas encore été réalisée par cette technique. En effet, dans la configuration μ R à incidence normale conventionnelle appliquée à la caractérisation d'un cristal cubique à orientation (001) – l'orientation la plus répandue dans les structures microélectroniques - seul le phonon optique longitudinal (LO) est « observable » et ceci quelles que soient les polarisations incidente et diffusée. Autrement dit, dans cette géométrie, on déduit toutes les informations sur les contraintes à partir de l'observation du seul mode de vibration LO^{119,129} 127. En conséquence, il n'est pas possible de calculer le tenseur des contraintes complet - ayant six degrés de liberté dans le cas général - à la base de cette observation unique. Dans la pratique, il est nécessaire de supposer une forme particulière du tenseur des contraintes afin de réduire ses degrés de liberté à un seul¹²⁷.

(1) Bien sûr, il existe d'autres méthodes de caractérisation des contraintes dans les semiconducteurs comme la microscopie électronique à transmission (CBED) et la diffusion de rayons X (XRD).

Il faut noter que cette limitation n'est pas inhérente à la technique de diffusion Raman elle-même, mais est plutôt le résultat de la géométrie spécifique de la microscopie Raman conventionnelle. En effet, comme le tenseur des contraintes modifie la fréquence de vibration de chacun des trois modes Raman dans un cristal cubique, une détermination complète ne peut être effectuée qu'en mesurant la réponse individuelle ou collective de tous les trois modes. En utilisant la forme concrète des tenseurs de Raman de ces trois modes (cf. équation 1-13 du chapitre un), il est facile de montrer que, en principe, il devient possible d'accéder au tenseur complet si le faisceau incident ou diffusé n'est pas parallèle à un des trois axes cristallographiques de la structure. Concrètement, cela se produit quand l'axe optique de l'instrument est en oblique par rapport à la normale de l'échantillon orienté (001) ou bien, quand l'orientation cristallographique de l'échantillon est autre que (001).

Dans le dernier cas, Narayanan *et al.*¹²³ ont développé une procédure de détermination du tenseur des contraintes dans du Si cristallin orienté (111) dans une configuration de μ R polarisé conventionnelle. Dans ce cas, les trois modes de vibration (ou phonons : un LO et deux TO) du matériau cubique sont excités. Le spectre Raman mesuré est celui de la superposition des trois phonons. Narayanan *et al.* ont montré qu'il est possible de déduire les composantes du tenseur des contraintes en relevant le décalage en fréquence de la réponse globale des trois phonons en fonction de la différence d'azimuts entre la lame demi-onde et l'analyseur. Leur méthode a été expérimentalement validée sur une tranche de Si (111) soumise artificiellement à des contraintes externes (Figure 4-1).

Cependant, la méthode mentionnée ci-dessus n'est pas applicable à une orientation cristalline (001) typique de la grande majorité des composants microélectroniques à base de silicium. L'idée d'utiliser un champ électrique incident non parallèle à la surface de l'échantillon afin d'exciter tous les trois modes optiques a également été implémentée expérimentalement. Ainsi, Bonera, *et al.*¹²⁷ ont montré que, dans une configuration μ R conventionnelle, il est possible d'exciter les trois modes en utilisant un objectif à grande ouverture numérique (ON) pour des azimuts appropriés de la lame et de l'analyseur. En effet, les rayons marginaux compris dans le grand angle solide de l'objectif ont des composantes du champ électrique qui ne sont

pas parallèles à la surface de l'échantillon (Figure 4-2), ce qui permet d'exciter les deux phonons TO, normalement « interdits ». L'intensité des modes TO reste cependant petite devant celle du phonon LO. Dans la pratique, il faut utiliser une combinaison d'azimuts lame – analyseur pour laquelle le mode LO est « interdit » et où on observe uniquement les deux modes TO.

A part la nécessité d'un objectif à grande ON, cette technique est limitée par le faible rapport de signal sur bruit car elle « fonctionne » dans un mode proche du mode interdit. De plus, dans la configuration proposée par Bonera *et al.*, un polariseur unique est utilisé ce qui impose la même polarisation sur les faisceaux incident et diffusé et donc, enlève un degré de liberté à la configuration expérimentale. Cette limitation ne permet pas d'obtenir une caractérisation complète du tenseur des contraintes. Elle nécessite également un contrôle très précis de l'azimut du polariseur car les modes autorisés (TO₁, TO₂) peuvent être facilement submergés par le mode LO (s'il n'est pas parfaitement éliminé par le polariseur). Il faut noter que, si l'on varie indépendamment les états de polarisation des faisceaux incident et diffusé, la méthode en question s'en trouve substantiellement améliorée, comme montré par Becker *et al.* ¹³⁰.

En exploitant la même idée, Loechelt *et al.* ¹²² ont implémenté expérimentalement une configuration μR « hors axiale » et ont également proposé une méthodologie de caractérisation complète du tenseur des contraintes dans le c-Si orienté (001) (Figure 4-3). Ils ont exploité les spectres Raman d'un ensemble de mesures obtenues pour des valeurs prédéfinies de la polarisation incidente et diffusée, ainsi que de l'azimut de l'échantillon. La méthode a été appliquée sur une tranche de c-Si (001) soumise à des charges externes différentes. Le tenseur des contraintes complet a pu être ainsi déterminé avec une précision de l'ordre de ± 50 MPa. La limite de cette technique est l'utilisation de deux objectifs de microscope différents, ce qui n'est pas facile à mettre en œuvre. De plus, l'effet de l'ouverture finie des objectifs n'a pas été pris en compte dans la modélisation des données ⁽²⁾.

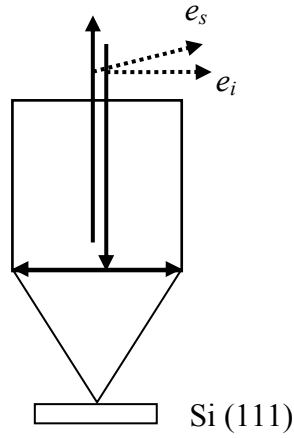


Figure 4-1: Schéma de la configuration de Narayanan *et al.*¹²³: du c-Si orienté (111) est caractérisé en μ R conventionnel (à incidence normale). Les vecteurs des champs e_s et e_i sont tous deux parallèles à la surface de l'échantillon, mais les axes cristallographiques ne le sont pas. Les trois modes optiques sont actifs.

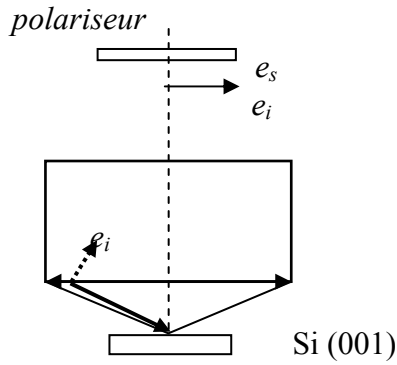


Figure 4-2 : Schéma de la configuration de Bonera *et al.*¹²⁷: en utilisant un objectif à grande ON, les modes TO du c-Si orienté (001) sont excités par les rayons marginaux contenus dans l'angle solide de l'objectif. Les champs incident et diffusé sont polarisés à l'aide d'un polariseur unique.

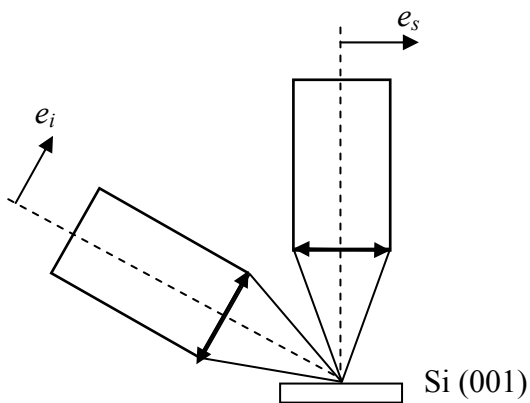


Figure 4-3 : Schéma de configuration de Loechelt *et al.*¹²²: un deuxième objectif, placé sous un angle d'incidence oblique, est utilisé pour exciter l'échantillon.

⁽²⁾ En fait, ce problème peut être négligé si les objectifs ont des ON petites, par exemple, 10 \times .

II. Théorie et méthodologie

Dans cette partie, nous présenterons la méthodologie de caractérisation de contraintes à l'aide de notre instrument μR en rétrodiffusion oblique. Nous commencerons par un exposé de la théorie de la spectroscopie Raman sur les échantillons de silicium contraint, suivi par la méthode de modélisation de l'ouverture numérique finie de l'objectif, puis par la méthodologie elle-même.

A. La mesure de contraintes dans le silicium par spectroscopie Raman

Une description détaillée de la caractérisation des contraintes dans un cristal cubique par la technique de la diffusion Raman peut être trouvée dans plusieurs références^{131,132,133}. Nous n'en donnerons ici qu'une brève description, suffisante pour appréhender nos travaux.

Dans un cristal cubique comme le c-Si, les trois phonons optiques « Raman-actifs » sont triplement dégénérés. Lorsque des contraintes sont présentes (par exemple, créées lors de croissance) ou bien, sont introduites par des forces externes, la dégénérescence des modes est levée car la symétrie cubique est brisée. Dans le cas le plus général, la levée de dégénérescence conduit, à la fois, au déplacement des fréquences des trois modes et à la modification des tenseurs Raman $R_i^{cristal}$, $i = 1, 2, 3$, des phonons optiques.¹³³

Les fréquences décalées, ainsi que les tenseurs Raman modifiés, peuvent être obtenus, respectivement, à partir des valeurs propres λ_i , $i = 1, 2, 3$, et des vecteurs propres \mathbf{v}_i de la matrice \mathbf{K} ¹³²

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} p\varepsilon_{11} + q(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) & 2r\varepsilon_{12} & 2r\varepsilon_{13} \\ 2r\varepsilon_{21} & p\varepsilon_{22} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) & 2r\varepsilon_{23} \\ 2r\varepsilon_{31} & 2r\varepsilon_{32} & p\varepsilon_{33} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \end{bmatrix} \quad \text{Equation 4-1}$$

où p , q et r sont les potentiels de déformation phononiques (*phonon deformation potentials* ou PDP) et $\boldsymbol{\varepsilon} \equiv \varepsilon_{ij}$, $i, j = 1, 2, 3$ est le tenseur des déformations.

Les fréquences déplacées ω_i sont liées aux valeurs propres λ_i par:

$$\omega_i^2 = \omega_0^2 + \lambda_i \quad \text{Equation 4-2}$$

où ω_0 est la fréquence triplement dégénérée des phonons optiques ($\omega_0 = 520,3 \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante ¹²² pour le c-Si).

Dans la limite de faibles contraintes, le tenseur de polarisabilité modifié R_i' est obtenu par la relation ¹²²

$$R_i^{constraint} = \sum_{k=1}^3 v_i^{(k)} R_k^{cristal} \quad \text{Equation 4-3}$$

où $v_i^{(k)}$ présente la k -ième composante de i -ième vecteur propre v_i . Les PDP de l'équation 4-1 sont des paramètres caractéristiques de matériau ; leurs valeurs dans le cas du c-Si sont $p = -1,85 \omega_0^2$, $q = -2,31 \omega_0^2$ et $r = -0,71 \omega_0^2$ ^{123, 127, 129}.

L'intensité de chaque mode est calculée de à l'aide de l'équation 1-12 du premier chapitre,

$$I_i = \left| e_s^T R_i' e_e \right|^2 \quad \text{Equation 4-4}$$

où R_i' sont les tenseurs Raman du mode i , modifiés par les contraintes comme décrit par l'équation 4-3. Les vecteurs e_i et e_s sont, respectivement, le champ électrique incident et diffusé. Dans une expérience de diffusion Raman, e_i et e_s sont définis par les azimuts de la lame demi-onde et de l'analyseur, respectivement.

Dans le cas dégénéré (en absence de contraintes), le spectre Raman du phonon optique représente une raie unique à la fréquence ω_0 et à largeur à mi-hauteur Γ (*full-width-at-half-maximum* ou FWHM). En présence de contraintes, le spectre Raman est une superposition de trois raies ayant des intensités I_i et des fréquences ω_i calculées par les équations 4-4 et 4-2, respectivement. La forme du spectre peut être décrite analytiquement à l'aide de trois Lorentziennes ^{122,123,127}

$$S(\omega) = \sum_{i=1}^3 \frac{I_i \Gamma^2}{4(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma^2} \quad \text{Equation 4-5}$$

où Γ est la largeur à mi-hauteur, supposée identique pour les trois modes.

L'équation 4-5 représente l'expression théorique du spectre Raman $S(\omega)$ comme étant la somme des raies des trois modes optiques TO₁, TO₂ et LO. Dans la pratique, en raison de la trop faible levée de dégénérescence, il est pratiquement impossible d'accéder aux paramètres des modes individuels par un ajustement du spectre expérimental « collectif » avec l'équation 4-5. En conséquence, on suppose que $S(\omega)$ représente une raie unique « effective » résultant de la superposition des trois modes optiques et on considère ses paramètres « effectifs » – intensité, fréquence et largeur à mi-hauteur - comme étant des fonctions des intensités, fréquences et largeurs à mi-hauteur de chacun des trois pics Lorentziens,

$$\begin{aligned} I_{eff} &= f_I(\omega_1, \omega_2, \omega_3, I_1, I_2, I_3, \Gamma) \\ \omega_{eff} &= f_\omega(\omega_1, \omega_2, \omega_3, I_1, I_2, I_3, \Gamma) \\ \Gamma_{eff} &= f_\Gamma(\omega_1, \omega_2, \omega_3, I_1, I_2, I_3, \Gamma) \end{aligned} \quad \text{Equation 4-6}$$

Le calcul explicite de I_{eff} , ω_{eff} and Γ_{eff} est détaillé dans l'annexe B.

Etant donné un échantillon avec des contraintes inconnues, nous sommes confrontés au problème inverse, c'est-à-dire, déterminer le tenseur des déformations ε à partir du spectre Raman $S(\omega)$ mesuré expérimentalement. Pour résoudre ce problème, on commence par déterminer - par ajustement du spectre - la fréquence et la largeur effectives, ω_{eff} et Γ_{eff} respectivement, de la réponse des modes superposés. L'étape suivante consiste à déterminer I_i et ω_i pour chaque mode, en inversant les équations 4-2, 4-3 et 4-4, puis de les relier aux valeurs propres et vecteurs propres de matrice \mathbf{K} afin d'obtenir, au final, le tenseur des déformations ε à partir de l'équation 4-1. Cette procédure est réalisable uniquement si l'on est capable de générer un ensemble de polarisations incidentes et diffusées permettant à remonter aux déplacements des fréquences, ainsi qu'aux modifications éventuelles des tenseurs

Raman. En effet, les six composantes du tenseur (symétrique) des déformations $\boldsymbol{\varepsilon}$ sont totalement déterminées par les trois valeurs propres λ_i et les trois vecteurs propres \mathbf{v}_i de \mathbf{K} . Ces derniers sont équivalents aux trois fréquences ω_i et aux trois tenseurs Raman R_i modifiés. (Notons que, la matrice \mathbf{K} étant réelle et symétrique, ses vecteurs propres normalisés \mathbf{v}_i sont orthogonaux et s'expriment par trois paramètres libres seulement).

Les déformations décrites par le tenseur $\boldsymbol{\varepsilon}$ dans l'équation 4-1 peuvent être induites, soit par des contraintes externes caractérisées par le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$, soit par des contraintes internes (contraintes présentes dans des couches de matériaux différents, déposées par épitaxie). Dans le premier cas, la relation entre les deux tenseurs est donnée par la loi de Hooke :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{s} \boldsymbol{\sigma}$$

Equation 4-7

où \mathbf{s} est le tenseur d'élasticité d'ordre quatre¹³⁴. Dans le cas du silicium cristallin, les seules composantes non nulles de ce tenseur, exprimé dans le système d'axes cristallographiques, sont¹²³

$$C_{12} = C_{13} = C_{23} = 7,68 \times 10^{-6} \text{ (MPa)}^{-1}$$

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} = -2,14 \times 10^{-6} \text{ (MPa)}^{-1}$$

Equation 4-8

$$C_{44} = 12,7 \times 10^{-6} \text{ (MPa)}^{-1}$$

Il faut noter que, même dans le cas de contraintes internes, l'équation 4-8 peut être toujours utilisée pour décrire l'état des contraintes en termes de tenseur équivalent. Par conséquent, le but final de notre méthodologie est la détermination des composantes du tenseur des contraintes σ_{ij} .

B. Modélisation de l'ouverture numérique de l'objectif

Dans ce chapitre, nous utiliserons le référentiel de l'échantillon (xyz) (Figure 4-4) - au lieu de celui du laboratoire, attaché à l'objectif et utilisé dans le chapitre précédent - afin de modéliser l'effet de l'ouverture finie de l'objectif.

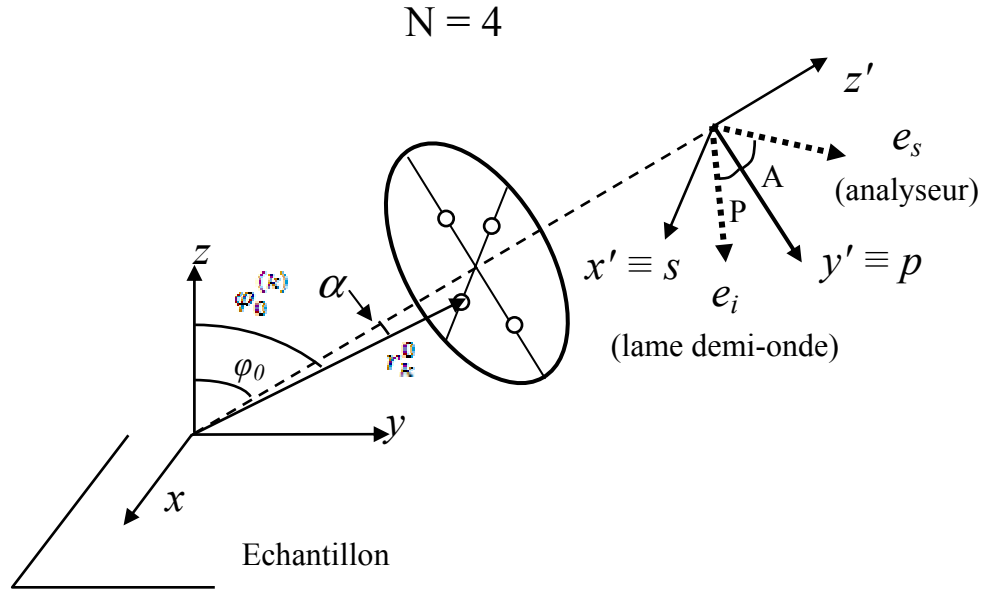


Figure 4-4 : Schéma géométrique de la configuration en rétrodiffusion oblique polarisée montrant le référentiel de l'échantillon (xyz), celui du laboratoire ($x'y'z'$), l'angle d'incidence φ_0 ainsi que les azimuts de la lame demi-onde et de l'analyseur, P et A . L'axe z est aligné avec la normale de l'échantillon alors que z' est aligné avec l'axe optique de l'objectif ; les deux définissent le plan de diffusion. L'axe y' (polarisation p) et x' (polarisation s) sont, respectivement, parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion. Le rayon-vecteur \mathbf{r}_k^0 du point k utilisé dans le calcul de moyenne – pour un nombre total de points N – définit avec l'axe z' le paramètre d'ouverture angulaire α .

Les deux vecteurs champs électriques \mathbf{e}'_e et \mathbf{e}'_s , initialement définis dans le référentiel du laboratoire ($x'y'z'$), se transforment dans (xyz) comme:

$$\mathbf{e}_e = \mathbf{T}_e \mathbf{e}'_e = \mathbf{N} \mathbf{F}_{01} \mathbf{e}'_e \quad \text{Equation 4-9}$$

et

$$\mathbf{e}_s = \mathbf{T}_s \mathbf{e}'_s = \mathbf{N} \mathbf{F}_{10} \mathbf{e}'_s \quad \text{Equation 4-10}$$

où \mathbf{T}_e et \mathbf{T}_s sont des matrices de transformation exprimées en termes des matrices de Fresnel \mathbf{F}_{ij} , $i, j = 0, 1$ et de la matrice de réfraction \mathbf{N} . Les expressions de \mathbf{e}'_e , \mathbf{e}'_s et \mathbf{N} sont données dans l'annexe C, tandis que celles de \mathbf{F}_{ij} sont définies dans l'annexe A.

Afin de modéliser correctement l'effet de l'ouverture numérique de l'objectif sur les spectres Raman, il faut moyenner – analytiquement ou numériquement – les deux vecteurs de champs \mathbf{e}_e et \mathbf{e}_s sur l'angle solide sous-tendu par l'objectif. A la différence du cas en incidence normale, une configuration en oblique ne se prête pas à une résolution analytique. Par conséquent, nous avons développé une approche numérique.

L'idée de base est de moyenner l'équation 4-4 sur un ensemble de N points répartis sur un cercle centré sur l'axe optique de l'objectif et perpendiculaire à celui-ci. Les N points sont distribués uniformément ; Figure 4-4 représente le cas $N = 4$. Le demi-angle d'ouverture définit le paramètre α du modèle. Ce paramètre correspond à l'ouverture numérique « effective » de la procédure de calcul de moyenne (il est compris entre zéro et le demi-angle d'ouverture « réel » de l'objectif).

Comme on peut le voir dans la Figure 4-4, pour chaque point k , il nous faut recalculer son angle d'incidence $\varphi_0^{(k)}$. Le calcul détaillé de $\varphi_0^{(k)}$ est présenté dans l'annexe C.

Le calcul de moyenne de l'intensité totale, prise sur les N points, s'effectue de manière différente pour les vecteurs du champ incident \mathbf{e}_e et diffusé \mathbf{e}_s en raison de la différence de leur nature : les premiers s'ajoutent de façon cohérente, tandis que les seconds s'additionnent de façon incohérente (« en carrés des modules »).

On a donc, pour l'expression du champ électrique incident moyen \mathbf{e}_e^{av}

$$\mathbf{e}_e^{av} = \sum_{k=1}^N \mathbf{S}_k \mathbf{T}_e^{(k)} \mathbf{C}_k \mathbf{e}_e' \quad \text{Equation 4-11}$$

où \mathbf{S}_k et \mathbf{C}_k sont des matrices de correction azimutale pour l'échantillon et la lame-demi onde au point k ; elle sont données dans l'Annexe C. ($\mathbf{T}_e^{(k)} \equiv \mathbf{N}_k \mathbf{F}_{01}^{(k)}$ est la matrice de transformation du vecteur champ électrique du référentiel du laboratoire dans celui de l'échantillon ; cf. équation 4-9).

L'expression de l'intensité diffusé totale I_i^{av} , moyennée numériquement sur l'angle solide de l'objectif, est donnée par

$$I_i^{av} = \sum_{k=1}^N \left| e_s^{(k)T} R_i' e_e^{av} \right|^2 \quad \text{Equation 4-12}$$

où le champ diffusé au point k est calculé en analogie complète avec le champ incident ; cf. Eq. 4-11,

$$e_s^{(k)} = \mathbf{S}_k \mathbf{T}_s^{(k)} \mathbf{C}_k e_s \quad \text{Equation 4-13}$$

avec $\mathbf{T}_s^{(k)} \equiv \mathbf{N}_k \mathbf{F}_{10}^{(k)}$ étant encore la matrice transformation de e_s du référentiel du laboratoire dans celui de l'échantillon de l'équation 4-10 (Annexe C).

Par analogie avec les traitements du chapitre trois, les tenseurs Raman R_i' , initialement définis dans la référentiel cristallographique et figurant dans équation 1-13 (ou dans l'équation 4-3 dans le cas de présence de contraintes), est transformé dans le référentiel de l'échantillon par les matrices $T_x(\theta)$ et T^{klm} , définies dans l'annexe A, qui correspondent, respectivement, à la rotation de l'échantillon à l'angle θ autour de sa normale et à l'orientation de la surface de l'échantillon ((001), (110) ou (111)) par rapport au référentiel cristallographique.

Il faut noter que, en raison de la géométrie particulière de rétrodiffusion, il n'existe qu'une seule matrice de correction azimutale, \mathbf{C}_k , pour la lame demi-onde et l'analyseur.

C. Méthodologie de détermination du tenseur des contraintes:

Dans la pratique, les contraintes présentes dans la majorité des structures semiconductrices courantes possèdent certaines symétries bien définies. En conséquence, le tenseur des contraintes correspondant contient un certain nombre de composantes identiquement nulles. Par exemple, pour le cas d'une contrainte dans le plan (xy) le tenseur des déformations est donnée par

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad \text{Equation 4-14}$$

tandis que le tenseur des contraintes σ a pour forme ^{122,123} :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Equation 4-15}$$

et a, en conséquence, trois composantes non nulles parmi les six au total (σ , tout comme ϵ , est un tenseur symétrique). Un tel tenseur décrit un état de contraintes planes typique des structures en couches épitaxiales et des superréseaux¹³².

Comme nous l'avons vu dans la section A, afin d'aboutir à une détermination complète du tenseur des contraintes, il faut connaître les intensités I_i et les fréquences ω_i des modes optiques pour un ensemble de combinaisons de champs incident et diffusé e_i et e_s . Cependant, nous pouvons également varier continuellement un seul paramètre expérimental, choisi de façon appropriée, et fixer tous les autres. Ainsi, dans ce travail, nous avons choisi de varier l'azimut θ de l'échantillon en tournant celui-ci autour de sa normale.

La variation de l'intensité effective, $I_{eff} \equiv S(\omega_{eff})$, (cf. section A) avec θ semble être très peu sensible à la présence de contraintes à cause de la faible séparation en fréquence des trois pics typiquement observée (quelques dixièmes de la largeur de la raie, tout au plus). En effet, s'il n'y a pas de déplacement de fréquences (c.-à-d., si les contraintes modifiaient les tenseurs Raman des modes, mais pas leurs fréquences), on peut montrer formellement que l'intensité calculée à partir de l'équation 4-3 est égale à celle calculée dans le cas non contraint. De ce fait, I_{eff} varie de façon appréciable pour des déplacements des fréquences assez grands ce qui correspond, dans la pratique, à des échantillons soumis à des contraintes externes artificielles¹²². De plus, la précision de la détermination expérimentale de I_{eff} est plus faible que celle de ω_{eff} et Γ_{eff} .

En conséquence, notre approche consiste à observer expérimentalement ω_{eff} et Γ_{eff} en fonction de l'azimut de l'échantillon θ et à les ajuster à l'aide du modèle décrit à un tenseur de contraintes planes de la forme 4-15. Les calculs du modèle ont été effectués de la façon suivante : pour un tenseur des contraintes σ donné, le tenseur des déformations ϵ est obtenu de l'Eq. 4-7; les fréquences et les tenseurs de trois modes

optiques sont calculés à partir des Eqs. 4-2 et 4-3 une fois que la matrice \mathbf{K} , définie par l'Eq. 4-1, a été diagonalisée. L'intensité diffusée moyennée I_i^{av} pour chaque mode est calculé à partir de l'Eq. 4-9 à l'aide des équations 4-8 et 4-10, ainsi que des expressions des Annexes A et B. Finalement, le spectre Raman $S(\omega)$ est obtenu à partir de l'Eq. 4-5 et les paramètres effectifs ω_{eff} et Γ_{eff} sont calculés en appliquant les procédures numériques décrites dans l'Annexe B.

Pour déterminer le tenseur des contraintes d'un échantillon donné, on mesure d'abord les paramètres expérimentaux $\omega_{eff}(\theta)$ et $\Gamma_{eff}(\theta)$ en fonction d'azimut θ dans les conditions expérimentales données (objectif à angle d'ouverture « effectif » α , angle d'incidence φ_0 , azimuts de la lame et de l'analyseur P et A). En parallèle, on calcule les valeurs « théoriques » $\omega_{eff}(\theta)$ et $\Gamma_{eff}(\theta)$ suivant les étapes décrites ci-dessus, avec les composantes du tenseur σ_{ij} considérées comme des paramètres libres. Les courbes expérimentales sont ensuite ajustées avec le modèle comme détaillé dans la partie IV.C.

III. Partie expérimentale

Le schéma de l'expérience est le même que celui décrit dans le chapitre trois (3.II.A), l'unique différence étant que l'on utilise uniquement les fonctions du spectromètre Raman. L'échantillon est posé sur la table de l'AFM et l'angle d'incidence φ_0 est fixé à 65° . Le laser Ar à la longueur d'onde de 514 nm avec une intensité inférieure à 1 mW a été utilisé. Le temps d'acquisition d'un spectre était d'une seconde.

Pendant l'expérience, l'azimut de la lame demi-onde et de l'analyseur ont été fixés tous deux à 0° (polarisation p). L'échantillon a été monté sur le support tournant permettant une rotation de 360° avec une précision de $\pm 5^\circ$. La rotation du support a été visualisée par le microscope (20 \times) de l'AFM qui permet de s'assurer que la tache laser sur la surface coïncide avec l'axe de rotation afin de minimiser la déviation du faisceau. Le « jeu » de la tache sur l'échantillon a été estimé être inférieur à 1 μm ce qui est une valeur tout à fait acceptable pour l'échantillon étudié. L'azimut de l'échantillon a été varié de 0° à 180° (un demi-tour) avec un pas de 20° .

L'échantillon étudié est une structure semiconductrice composée d'une couche de 80 nm de silicium contraint déposé par épitaxie sur une couche de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, le tout étant épitaxialement déposé sur un substrat de c-Si orienté (001) (Figure 4-5). L'épaisseur de la couche $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ est de l'ordre de quelques μm , bien supérieure à la profondeur de pénétration du faisceau laser ($\sim 0.7 \mu\text{m}$ à la longueur d'onde de 514 nm). Cette couche a été donc considérée comme optiquement semi-infinie dans notre expérience.

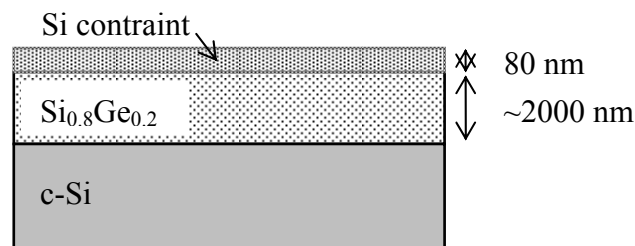


Figure 4-5 : Structure de l'échantillon Si / $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ étudié : les couches $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ et Si sont déposées dans l'ordre sur un substrat c-Si d'orientation (001) par épitaxie (elles ont donc la même orientation). Des contraintes sont introduites dans les couches Si et $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ à cause de la différence de leurs paramètres de maille.

Des contraintes sont présentes dans les deux couches, Si et $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, à cause de la différence des paramètres des deux mailles atomiques. Si / SiGe une « structure - modèle » souvent utilisée pour la validation des méthodes de caractérisation de contraintes par spectroscopie Raman^{135,136,137,138,139,140}.

IV. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous présentons l'application pratique de la méthodologie comportant deux étapes : réglage des paramètres « fixes » du modèle, suivi de l'ajustement des données expérimentales (obtenues sur l'échantillon Si / $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$) au modèle afin d'extraire les composants du tenseur des contraintes. Les procédures sont détaillées dans les sections suivantes.

A. Effet de l'ouverture numérique finie de l'objectif

Comme la modélisation de l'effet de l'ouverture numérique finie de l'objectif est d'une grande importance sur la précision de la détermination quantitative des composantes du tenseur des contraintes, nous avons étudié numériquement le comportement de notre modèle avec la variation des deux paramètres « fixes » α and N (Figure 4-4) caractérisant l'ouverture de l'objectif.

Les Figures 4-6 (a) et 4-6 (b) représentent les simulations des variations de la fréquence et de la largeur du pic « effectif » d'un échantillon de silicium contraint en fonction de l'azimut de l'échantillon θ pour différentes valeurs du paramètre d'ouverture α (y compris le cas de ouverture nulle, $\alpha = 0$). Les valeurs de $520,3 \text{ cm}^{-1}$ et $2,5 \text{ cm}^{-1}$ ont été utilisées pour la fréquence et la largeur de la raie de la vibration Si-Si du silicium non-contraint²². L'échantillon est supposé être soumis à une contrainte plane biaxiale dont le tenseur des contraintes est de la forme de l'équation 4-15 avec $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 500 \text{ MPa}$ et $\sigma_{12} = 0 \text{ MPa}$. Le nombre de points N a été fixé à 4.

La Figure 4-6(a) montre que la courbe de la fréquence effective s'aplatit avec l'augmentation de α . Ce comportement correspond au fait que, pour une grande ouverture de l'objectif, les trois modes optiques sont mieux excités et collectés. En conséquence, les compositions des trois modes dans le signal total varient moins avec la variation de θ et la courbe de fréquence est plus plate. De plus, on remarque des comportements différents à des azimuts différents : quand à $\theta = 45^\circ, 135^\circ$ la fréquence est insensible à la variation de α ; en revanche, elle varie fortement pour $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ et 180° .

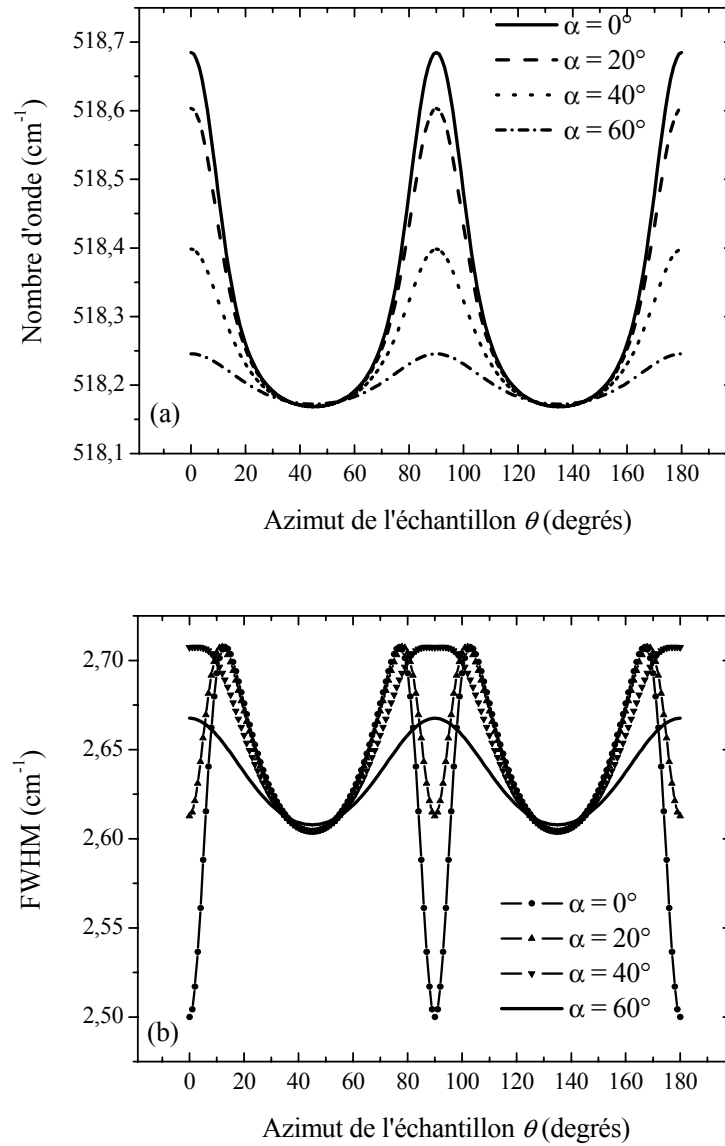


Figure 4-6 : Variations de la fréquence (a) et largeur (b) effectives d'un échantillon c-Si en fonction de l'azimut de l'échantillon θ calculées pour quatre valeurs du paramètre d'ouverture α . Une contrainte plane biaxiale ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 500$ MPa) est appliquée. Le nombre de points pour le calcul de la moyenne a été fixé à 4.

L'explication qualitative de cette propriété est la suivante : à $\theta = 45^\circ, 135^\circ$, la proportion du phonon LO dans le signal est dominante par rapport à celle des deux autres modes, TO_1 et TO_2 . Quand α augmente, les deux modes TO_1 et TO_2 sont excités davantage, mais leur proportion reste toujours faible devant celle du mode LO. En conséquence, la fréquence effective ressemble quasiment à celle du mode LO et ne varie guère avec α . En revanche, à $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ et 180° , la proportion des phonons TO_1 et TO_2 est importante par rapport à celle du LO, proche de « l'interdiction ». La variation de α résulte donc dans un fort changement dans la composition phononique du signal : la fréquence effective varie alors davantage avec α . Nous avons utilisé cette propriété de la fréquence pour obtenir le paramètre d'ouverture α , a priori inconnu. Nous avons d'abord simulé les valeurs de la fréquence à $\theta = 45^\circ, 135^\circ$ (qui sont quasi indépendantes de α). Ensuite, nous avons ajusté α pour que les valeurs de fréquence à $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ et 180° atteignent les valeurs expérimentales. La valeur $\alpha = 35^\circ$ a été ainsi trouvée. Elle a été fixée « définitivement » dans le modèle.

Nous trouvons aussi des comportements similaires pour ce qui est de la courbe de la largeur de raie dans la Figure 4-6(b) – la variation de la largeur en fonction de θ est plus « douce » lorsque α augmente. Elle s'explique de la même façon que celle de la fréquence.

Le deuxième paramètre « fixe » utilisé dans notre procédure de moyenne est le nombre de points N . Les Figures 4-7 (a) et (b) représentent la fréquence et la largeur effectives d'un silicium contraint en fonction de θ pour trois valeurs de N , $N = 2, 3$ et 4 . Le même état de contraintes que dans le paragraphe précédent a été supposé, avec le paramètre d'ouverture α fixé à 35° . L'inspection des deux Figures montre clairement que, pour les deux cas (fréquence et largeur), les deux paires de courbes obtenues pour $N = 3$ et $N = 4$ se superposent. Ce comportement indique qu'il suffit d'utiliser 4 points pour la moyenne sur le cône d'ouverture, du moins pour le tenseur des contraintes et paramètre d'ouverture considérés. En conséquence, nous avons posé $N = 4$ dans tous les calculs ultérieurs.

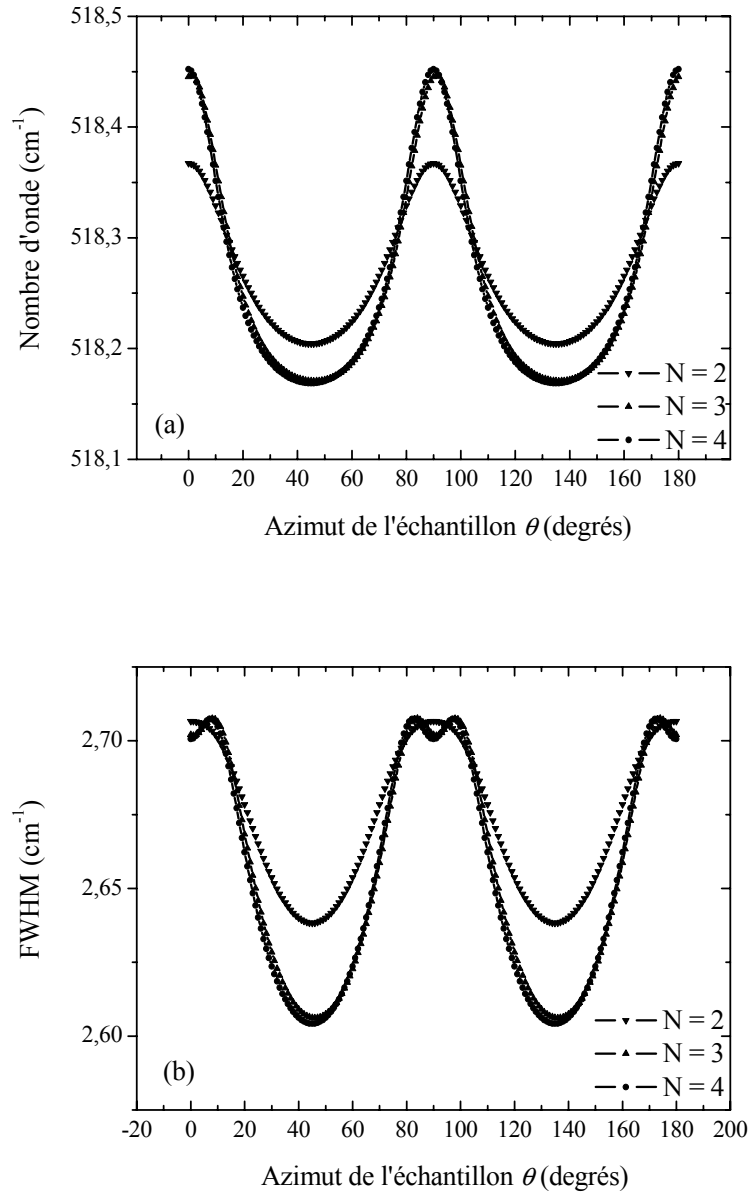


Figure 4-7 : Variations de la fréquence (a) et la largeur (b) effectives d'un échantillon de silicium en fonction de l'azimut de l'échantillon θ calculées pour trois valeurs différentes du nombre N de points moyennés. Une contrainte plane biaxiale ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 500$ MPa) est appliquée à la structure. Le paramètre d'ouverture α à été fixé à 35° .

Il faut bien se rendre compte que les variations de fréquence et de largeur commentées ne sont observées que lorsqu'il y a un déplacement des fréquences des

trois phonons (en résultat de la présence de contraintes). La variation de θ , en effet, change les proportions des trois modes dans le signal total et génère des variations en fréquence et en largeur. Effectivement, pour des contraintes nulles, nous trouvons, expérimentalement et théoriquement, des courbes de fréquence et de largeur constantes en fonction de θ .

B. Sensibilité et précision de la méthode

Dans cette partie, nous étudions numériquement la sensibilité du modèle par rapport à de différentes formes de tenseurs des contraintes correspondant à des états de contraintes couramment observés dans la pratique. Ainsi, nous simulons le spectre Si effectif pour quatre différents types de contraintes, hydrostatique, uniaxiale, biaxiale et biaxiale à cisaillement, dont les tenseurs sont notés σ_h , σ_u , σ_b and σ_{bs} , respectivement,

$$\begin{aligned} \sigma_h &= \begin{bmatrix} 333 & 0 & 0 \\ 0 & 333 & 0 \\ 0 & 0 & 333 \end{bmatrix}, & \sigma_u &= \begin{bmatrix} 1000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ \sigma_b &= \begin{bmatrix} 500 & 0 & 0 \\ 0 & 500 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, & \sigma_{bs} &= \begin{bmatrix} 500 & 500 & 0 \\ 500 & 500 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad \text{Equation 4-16}$$

Toutes les valeurs sont exprimées en MPa. Il faut noter que les quatre tenseurs ont la même composante hydrostatique, $tr(\sigma_h) = tr(\sigma_u) = tr(\sigma_b) = tr(\sigma_{bs}) = 1000$ MPa. Ceci a été choisi afin d'« équilibrer » et rendre comparables les quatre types de contraintes.

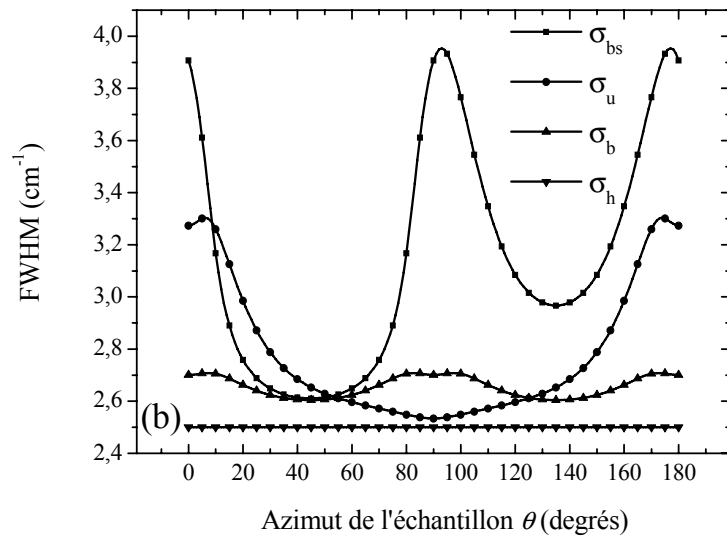
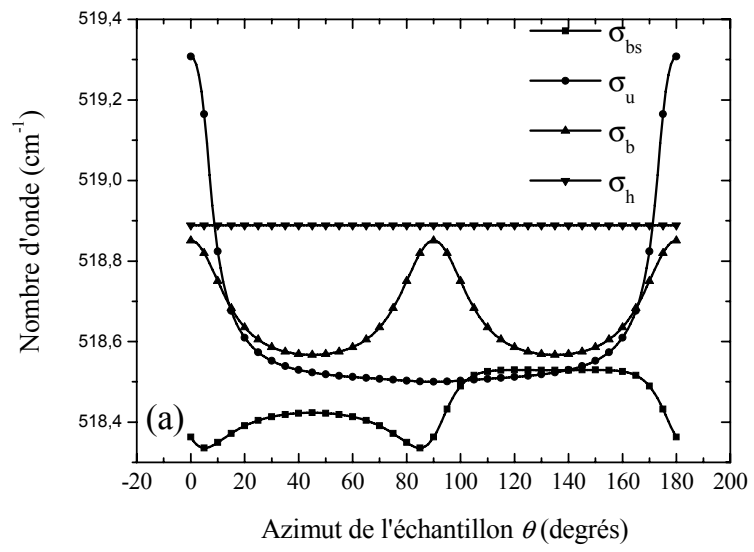
Les Figures 4-8 (a), (b) et (c) représentent, respectivement, la variation de la fréquence, la largeur et l'intensité effectives en fonction de θ , pour les quatre tenseurs de l'équation 4-16. Nous trouvons que, dans les Fig. 4-8 (a) et (b), les courbes des fréquences et largeurs effectives présentent de fortes variations accompagnées par des changements qualitatifs de comportement entre les différents types de contraintes. En particulier, les courbes correspondant à la contrainte hydrostatique sont simplement

des lignes droites décalées car, dans ce cas, les fréquences des trois modes se déplacent de la même valeur et la dégénérescence n'est pas levée. Les courbes de la contrainte biaxiale à cisaillement σ_{bs} possèdent une asymétrie remarquable par rapport à l'azimut 90° de l'échantillon. Un tel comportement est prévisible pour un tenseur des contraintes comportant des composantes de cisaillement (éléments non diagonaux) non nulles.

Il est intéressant de noter la périodicité de 180° et de 90° en θ des courbes de fréquence et de largeur pour les contraintes uniaxiale et biaxiale. Ceci est une conséquence évidente de la symétrie plane de chaque contrainte.

Les observations ci-dessus montrent clairement que tous les types de contraintes planes peuvent être distingués à l'aide de leurs courbes fréquence / largeur caractéristiques. Cela ouvre la possibilité de discrimination entre les différents types de contraintes grâce à leurs courbes, utilisées comme « signatures ».

Pour compléter, la Figure 4-8 (c) représente la variation de l'intensité effective pour les quatre types de contraintes. Par opposition aux courbes de la fréquence et la largeur, celles de l'intensité présentent un comportement qualitativement identique. En outre, la différence quantitative est apparemment insuffisante pour identifier de façon non ambiguë le type de contrainte impliquée. Cette simulation illustre pour encore une fois la faible sensibilité de l'intensité de la raie Raman vis-à-vis de l'état des contraintes, comme nous l'avons vu dans la section 4.II.A.



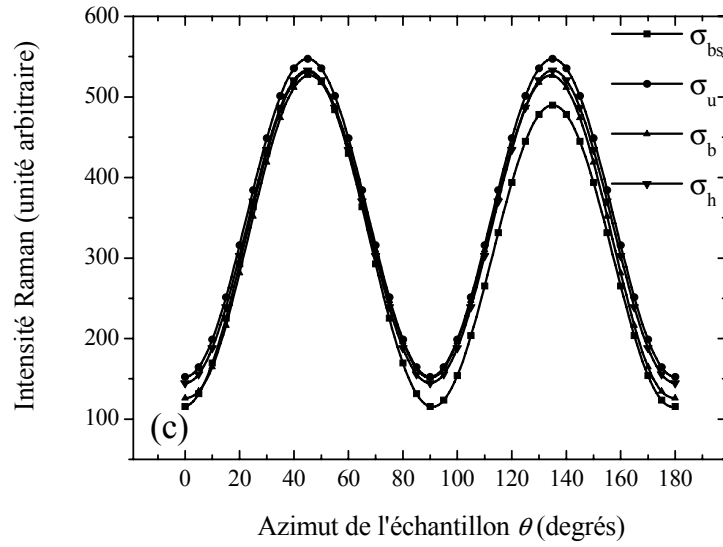
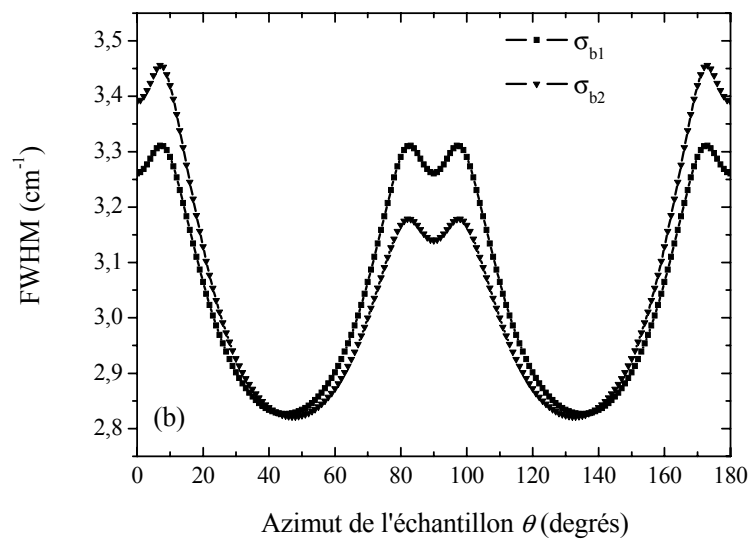
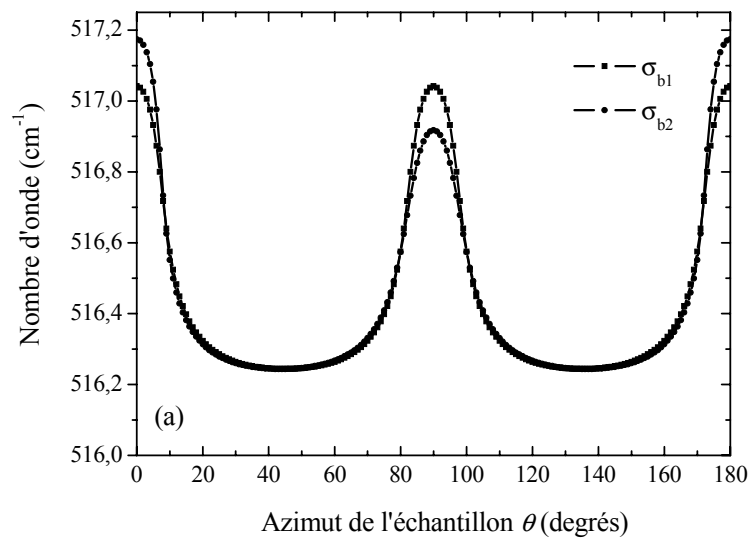


Figure 4-8 : Variations de la fréquence (a), largeur (b) et intensité (c) effectives d'un échantillon de silicium en fonction de l'azimut de l'échantillon θ calculées pour quatre différents types de tenseurs des contraintes, σ_h , σ_u , σ_b and σ_{bs} ; voir détails dans le texte.

Pour estimer la précision de la méthode, nous avons simulé la fréquence et la largeur effectives en fonction de θ - Figures 4-9 (a) et (b) - pour deux tenseurs de contraintes biaxiales légèrement différentes, σ_{b1} et σ_{b2} , donnés par :

$$\sigma_{b1} = \begin{bmatrix} 1000 & 0 & 0 \\ 0 & 1000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_{b2} = \begin{bmatrix} 1100 & 0 & 0 \\ 0 & 900 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Equation 4-17}$$

(Comme dans les calculs de la section précédente, les composantes des contraintes sont en MPa et la composante hydrostatique est constante, $tr(\sigma_{b1}) = tr(\sigma_{b2}) = 2000$ MPa.)



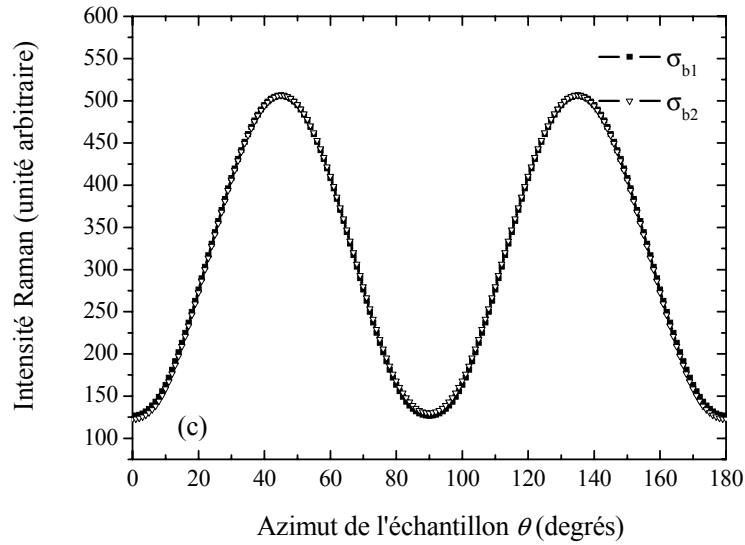


Figure 4-9 : Variations de la fréquence (a) et largeur (b) et intensité (c) effectives d'un échantillon silicium en fonction de l'azimut de l'échantillon θ calculées pour deux tenseurs de contraintes planes biaxiaux légèrement différentes, σ_{b1} ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1000$ MPa) et σ_{b2} ($\sigma_{11} = 1100$ MPa, $\sigma_{22} = 900$ MPa).

Il est à noter que, sur la Figure 4-9(a), les fréquences à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ dans le cas de la contrainte σ_{b2} sont différentes en raison de la différence entre les composantes σ_{11} et σ_{22} . Cette différence est absente dans le cas σ_{b1} où $\sigma_{11} = \sigma_{22}$. Les courbes montrent également qu'un changement de 100 MPa dans la valeur des contraintes résulte dans un changement de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ au maximum sur les courbes de fréquence et de largeur. Etant donné que la précision typique d'un spectromètre Raman à haute résolution est d'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ($0,05 \text{ cm}^{-1}$ après ajustement de la raie), nous concluons que l'incertitude sur la détermination de contraintes de l'ordre de ~ 1000 MPa par cette méthode est d'environ ± 30 MPa.

Les courbes des intensités effectives correspondant aux deux tenseurs des contraintes de l'équation 4-15 est également représentée dans la Figure 4-9(c). Les deux courbes se superposent parfaitement, indiquant l'insensibilité de l'intensité à des faibles changements de contrainte. Comme nous l'avons vu dans la section précédente,

l'intensité est également insensible au type de contrainte. En conséquence, elle ne peut pas être utilisée comme paramètre fiable pour la détermination des contraintes.

C. Analyse des contraintes dans la structure Si / SiGe

Après avoir réglé les paramètres α et N du modèle, nous avons appliqué la méthode à la détermination du tenseur des contraintes présentes dans l'échantillon Si/Si_{0,8}Ge_{0,2} décrit dans la section expérimentale. En effet, la présence d'atomes de Ge modifie le réseau atomique de la couche SiGe par rapport à celui du Si. Ce désaccord entre mailles introduit une contrainte plane biaxiale dans les deux couches¹⁴¹. Grâce à l'augmentation de la mobilité des porteurs dans la couche Si due à cette contrainte, la structure Si / SiGe est couramment utilisée dans l'industrie microélectronique¹⁴¹. La caractérisation du mode optique des deux couches par spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer le tenseur des contraintes dans chaque couche.

La Figure 4-10 représente deux spectres Raman de la structure dans la région du phonon Si-Si (autour de 520,3 cm⁻¹) mesurés à deux azimuts de l'échantillon, $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 45^\circ$ (l'axe cristallographique [100] dans le plan de diffusion correspond à $\theta = 0^\circ$). Le pic aux alentours de 510 cm⁻¹ correspond à la vibration du phonon Si-Si dans la couche SiGe, tandis que celui à 515 cm⁻¹ (le petit épaulement) correspond au phonon Si-Si dans la couche du Si contraint (les modes de vibration Si-Ge et Ge-Ge présents dans la couche SiGe n'ont pas analysés).

La différence significative en intensité entre les deux pics est due simplement à la différence importante des épaisseurs des couches Si et SiGe. D'autre part, la Figure 4-10 montre clairement que, non seulement intensité, mais aussi la fréquence des pics dépend de l'azimut de l'échantillon θ , comme prédit par les simulations du modèle (cet effet est plus nettement visible sur l'épaulement à 515 cm⁻¹).

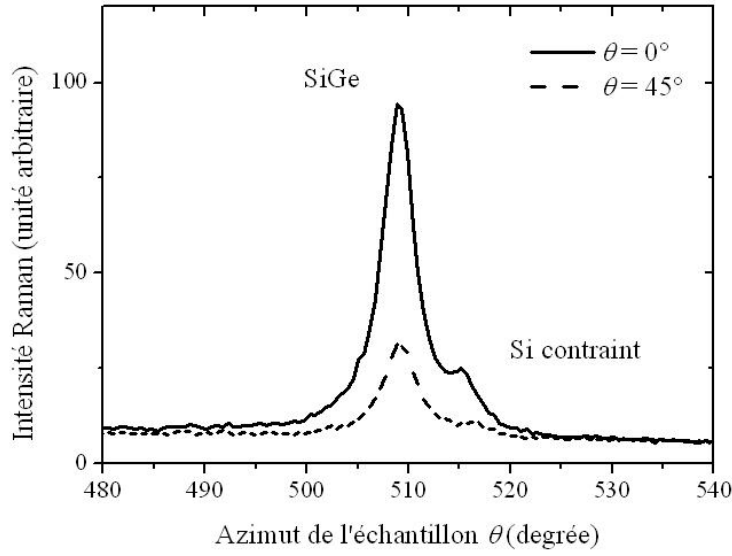


Figure 4-10 : Spectres Raman de la structure Si/SiGe dans la région du phonon optique Si-Si mesurés à deux azimuts de l'échantillon différents, $\theta = 0^\circ$ (trait plein) et $\theta = 45^\circ$ (pointillés). Les deux paires de pics – autour de 510 cm^{-1} et 515 cm^{-1} – identifient les vibrations du phonon Si-Si dans le SiGe et le Si, respectivement.

Les Figures 4-11(a) et (b) représentent, respectivement, les fréquences et les largeurs des pics provenant des couches Si et SiGe, déduites à partir des spectres expérimentaux pour des valeurs différentes de l'azimut de l'échantillon (les carrés dénotent les fréquences et les cercles, les largeurs, dans les Figures 4-11(a) et (b)). Les valeurs des fréquences et largeurs ont été obtenues en ajustant les spectres mesurés (semblables à ceux représentés dans la Fig. 4-10) par une somme de deux pics lorentziens, après avoir recalé la raie de laser (514 nm) pour une détermination précise du déplacement en fréquence.

Les données expérimentales (fréquences et largeurs) obtenues sur les pics de Si et SiGe sont ensuite ajustées à l'aide du modèle avec un tenseur des contraintes plan biaxial de la forme de l'éq. 4-15, avec trois composantes non nulles σ_{11} , σ_{22} , et σ_{12} . Dans le modèle, nous avons utilisé les valeurs suivantes de fréquence et de largeur pour les Si et $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ non contraints,

$$\omega_{\text{Si}} = 520,3 \text{ cm}^{-1} \quad \Gamma_{\text{Si}} = 2,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{SiGe} = 506,7 \text{ cm}^{-1}, \Gamma_{SiGe} = 3,8 \text{ cm}^{-1} \quad ^{143}$$

La fréquence de phonon Si-Si dans une couche $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ non contrainte, ω_{SiGe} , a été obtenue de la formule ^{144,140}

$$\omega_{SiGe}(x) = 520,3 - 68 x \quad \text{Equation 4-18}$$

pour $x = 0,2$, la composition de Ge dans la couche SiGe.

Les Figures 4-11 (a) et (b) représentent également les meilleurs ajustements aux données expérimentales (les lignes continue - Si et pointillé - SiGe) par le modèle. Les valeurs des composantes du tenseur des contraintes ainsi déterminées sont données dans le Tableau 4-1 pour chacune des couches de la structure.

Les courbes de fréquence simulées s'accordent bien avec les données expérimentales comme le montre la Fig. 4-11(a). Nous observons clairement « des phases inversées » entre les courbes de fréquence des couches Si et SiGe. Cette observation est à corrélérer avec la différence de signe des contraintes de ces couches, comme on le voit dans le tableau 4-1. En effet, en raison du plus grand paramètre de maille de la couche SiGe comparé à la couche Si, les contraintes dans le SiGe sont de compression, alors que celles dans le Si sont de tension.¹³³

Ceci montre que le modèle est sensible non seulement aux valeurs absolues des composantes du tenseur, mais aussi à leurs signes. Il est à noter que la sensibilité au signe est une propriété exclusive des courbes de fréquence. La fig. 4-11 (b) montre que les courbes de largeur des couches Si et SiGe sont identiques à un facteur d'échelle près (et n'ont donc pas des phases opposées comme les courbes de fréquence). Ceci est facile à comprendre, car les contraintes, quels que soient leurs signes, ne peuvent qu'élargir le raie Si-Si, en levant sa dégénérescence. Quant à la fréquence, la présence de contraintes peut la déplacer, suivant le signe, dans l'une ou l'autre des deux directions possibles.

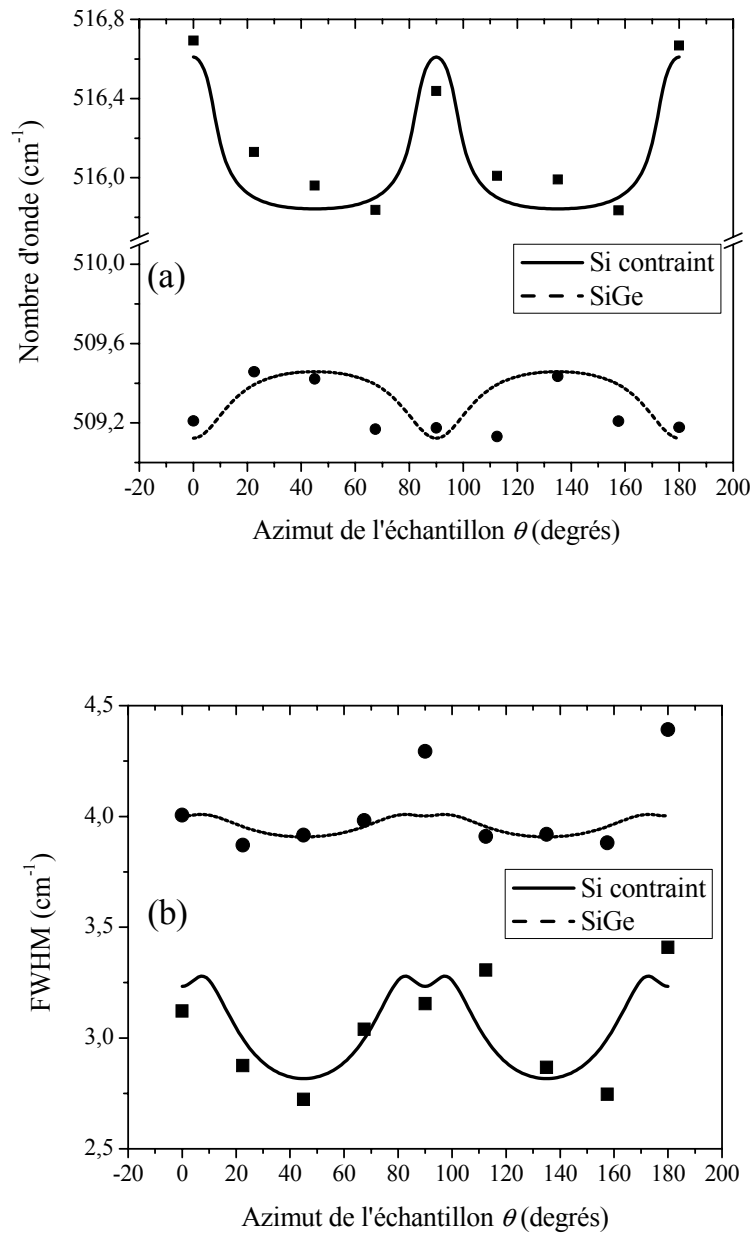


Figure 4-11 : Fréquences et largeurs mesurées (points) et simulées (lignes) de phonon Si-Si provenant des couches SiGe et Si en fonction de l'azimut θ de l'échantillon.

Tableau 4-1 : Composantes du tenseur des contraintes planes déterminées à partir des données spectroscopiques des couches Si and SiGe de la structure Si / SiGe.

Layer	σ_{11}	$\sigma_{12} = \sigma_{21}$	σ_{22}
Si	980	0	980
Si _{0.8} Ge _{0.2}	-650	0	-650

Il faut noter que l'état des contraintes – exprimé par le tenseur σ – peut être déterminé, en principe, en ajustant uniquement les courbes de fréquence ; cependant, l'ajustement des courbes de largeur tire profit de toutes les informations spectrales disponibles et améliore potentiellement la précision.

Les valeurs données dans le tableau 4-1 montrent que les contraintes sont biaxiales avec $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ pour les deux couches, comme c'est le cas des hétérostructures Si/SiGe ¹³². On remarque par ailleurs que les composantes σ_{ij} déterminées à partir des courbes de SiGe sont approximativement d'un tiers plus petites que celles obtenus par les courbes de Si (Tableau 4-1). Cette différence doit être attribuée à la relaxation des contraintes avec l'épaisseur dans la couche SiGe. En effet, malgré le fait que l'épaisseur de couche SiGe est bien plus grande que la profondeur de pénétration du laser, la réponse spectrale de cette couche contient une proportion importante de signal de volume par rapport au signal d'interface, ce qui explique les valeurs de contraintes moins élevées.

V. Extension de la méthode au cas du Raman conventionnel

L'idée de base de la méthodologie proposée est d'être capable de mesurer tous les trois modes de vibration afin d'en déduire les composantes du tenseur Raman. La configuration en rétrodiffusion oblique nous permet d'accéder expérimentalement aux modes TO₁ et TO₂ du silicium, car aucun des vecteurs champs électriques n'est aligné avec un des axes cristallographiques. Pour varier la composition « en modes » du signal détecté, nous avons choisi de varier l'azimut de l'échantillon. Il est également possible de modifier deux autres paramètres de l'expérience, les polarisations incidente

et diffusée. Dans tous les cas, cela revient à varier les angles entre les vecteurs champs électriques (incident ou diffusé) et les axes du cristal.

Cependant, la configuration en rétrodiffusion oblique n'est pas la plus répandue expérimentalement. En effet, la grande majorité des spectromètres Raman commerciaux sont en rétrodiffusion normale. Dans ce cas, il est impératif¹²⁶ d'utiliser un objectif de grande ouverture numérique pour pouvoir tirer profit des rayons marginaux afin d'exciter les modes normalement interdits (Figure 4-12).

Cependant, au lieu d'enregistrer les spectres Raman dans trois configurations spécifiques correspondant aux trois modes du silicium, comme dans la réf. [127], nous avons procédé comme dans la configuration à rétrodiffusion oblique en variant l'azimut de l'échantillon, les polarisations incidente et diffusée étant fixées toutes deux à 0°.

Nous avons effectué les expériences avec un objectif 100× et ON = 0,9 sur une structure semiconductrice de type SOI (*silicon-on-insulator*) consistant d'une couche de silicium contraint d'épaisseur 80 nm, déposée sur une couche de silice d'épaisseur 200 nm, le tout étant déposé par la méthode SMARTCUT de la société *Soitec*³ sur un substrat de c-Si non contraint. Les variations de la fréquence et de la largeur de la raie Si-Si des deux matériaux, silicium contraint de la couche et silicium non contraint du substrat, sont présentées dans la Figure 4-13.

Comme attendu, la fréquence et la largeur de la raie Raman du substrat de silicium non contraint restent constantes avec la variation de l'azimut, et peuvent servir de référence. Les courbes de la couche de silicium contraint varient de manière qualitativement similaire à celle de l'expérience en rétrodiffusion oblique. Le tenseur des contraintes planes est déduit en ajustant les variations expérimentales ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 1400$ MPa). Une comparaison approfondie entre les deux expériences (en rétrodiffusion oblique et normale) montre que, pour un même niveau de contraintes, les amplitudes des variations de la fréquence et de la largeur sont plus faibles dans le cas du Raman « conventionnel ». De même, l'élargissement du pic central autour de $\theta = 90^\circ$ des courbes de fréquence est moins grand dans ce même cas. Ces observations s'expliquent par le fait que la configuration « conventionnelle » est naturellement

moins efficace dans l'excitation des modes « interdits » TO_1 et TO_2 que celle en rétrodiffusion oblique.

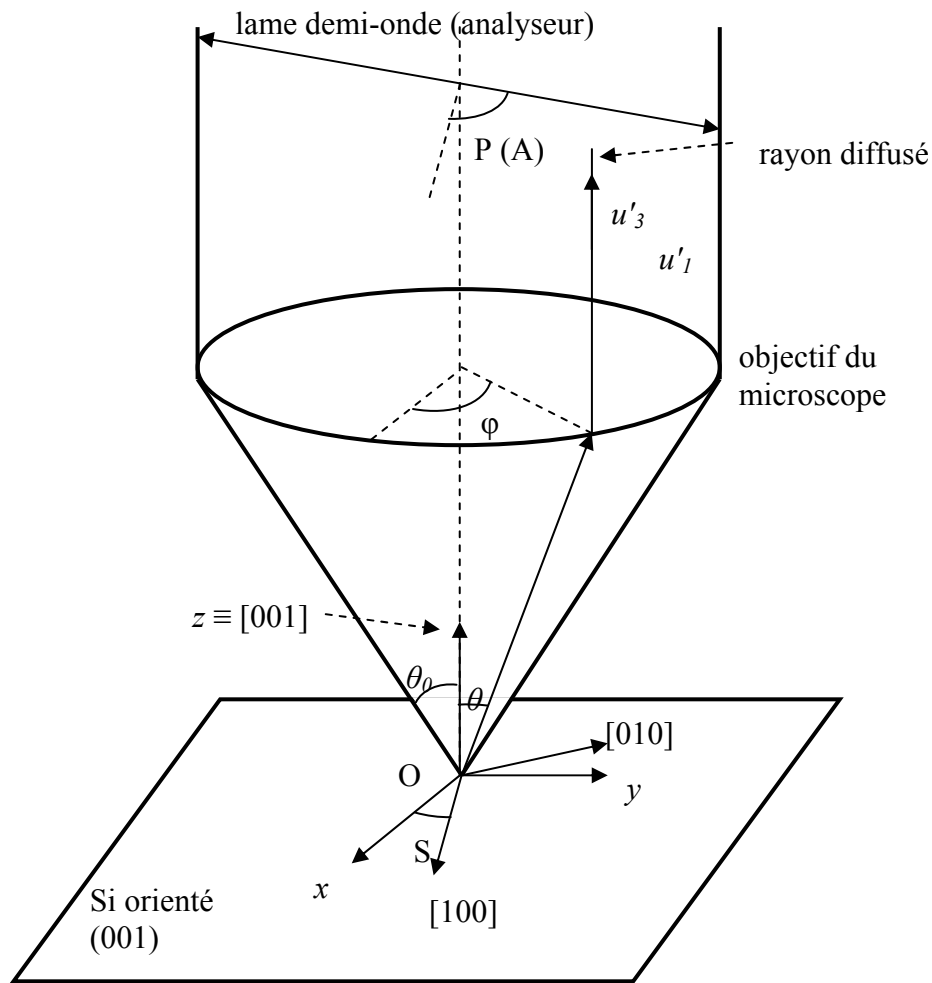


Figure 4-12 : Schéma géométrique de la configuration en rétrodiffusion normale polarisée avec le référentiel de l'échantillon (xyz) et un objectif de grande ON. La polarisation incidente et diffusée, P et A , sont imposées par un analyseur unique. L'azimut de l'échantillon S est varié de 0° à 180° .

³ Echantillon fourni par la société *STMicroelectronics* dans le cadre du contrat ANR POLARAMAN.

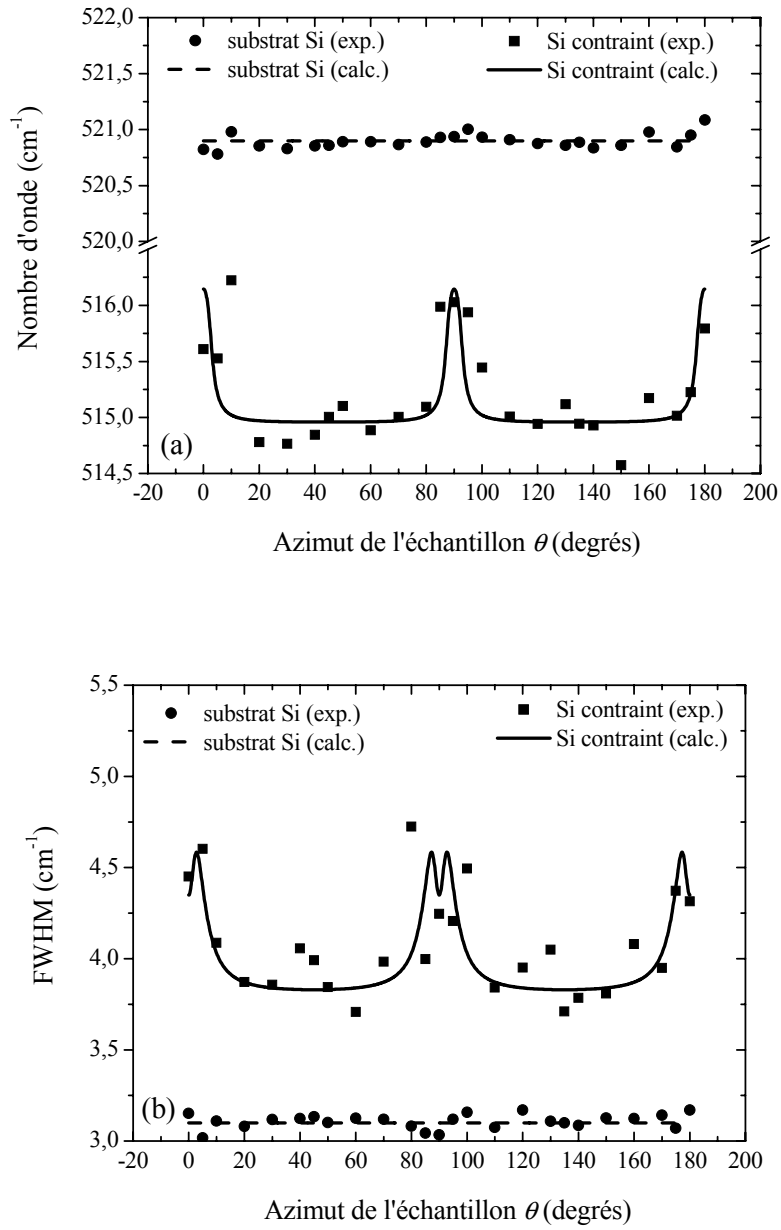


Figure 4-13 : Fréquences (a) et largeurs (b) mesurées (points) et simulées (lignes) du phonon Si-Si d'une couche de Si contraint et son substrat en c-Si en fonction de l'azimut de l'échantillon θ .

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthodologie de détermination de contraintes dans des couches semiconductrices à base de Si à l'aide de notre appareil en rétrodiffusion oblique. Cette configuration expérimentale rend possible l'excitation de tous les trois modes du phonon optique dans le Si et, en conséquence, permet d'accéder à toutes les informations sur les contraintes contenues dans les spectres Raman. La méthodologie prend en compte l'effet de l'ouverture finie d'un objectif, ce qui augmente la capacité d'excitation de modes différents. En variant l'azimut de l'échantillon, nous avons observé, en accord avec les simulations du modèle, des variations spécifiques de la fréquence et de la largeur de la raie Raman « effective » (composée de la superposition des trois modes excités). Ces variations nous ont permis de déduire non seulement la valeur, mais aussi le type et le signe des contraintes présentes dans le matériau.

Les résultats expérimentaux ont démontré clairement le potentiel d'application de la méthodologie de détermination des contraintes dans des structures semiconductrices « réelles ». Comme déjà mentionné, la méthodologie est applicable non seulement à des structures à base de silicium, mais aussi à tous matériau cristallin cubique.

Conclusion générale

Les avancées scientifiques dans le domaine des nanotechnologies conduisent à la recherche d'outils de caractérisation de structures de plus en plus fins et précis. Le travail de thèse présenté, s'inscrivant clairement dans ce contexte, a été le début d'une collaboration de recherche et développement entre le LPICM - Ecole Polytechnique, et la société HORIBA Jobin Yvon - division Raman. Elle a pour objectif de développer et, par la suite, de perfectionner une spectrométrie Raman pouvant travailler à l'échelle nanométrique. Les perspectives de cette collaboration sont prometteuses et les applications, très nombreuses. Nous avons construit et validé avec succès un premier prototype de spectromètre Raman en champ proche.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur la diffusion Raman et la microscopie optique en champ proche. Nous avons détaillé les deux configurations existantes, avec ouverture (NSOM) et sans ouverture (A-NSOM), puis comparé ces deux approches en vue de leur utilisation en spectroscopie Raman. Les mécanismes de la diffusion Raman exaltée de surface (SERS) ont été également présentés. Une description de l'excitation des plasmons de surface est, en effet, nécessaire pour comprendre les mécanismes d'amplification du champ électromagnétique. Le couplage d'un appareil A-NSOM avec l'effet SERS, donnant naissance à la technique TERS, a été ensuite présenté. Nous avons résumé les résultats théoriques et expérimentaux les plus saillants de cette nouvelle technique depuis sa création. Enfin, la théorie de la diffusion Raman sur des échantillons cristallins (Raman polarisé) a été présentée.

Après avoir décrit le principe des microscopies à sonde locale et leurs différents modes de fonctionnement (STM et AFM) dans le chapitre deux, nous avons explicité nos choix de configuration pour notre spectromètre Raman en champ proche (TERS). Concrètement, nous avons choisi d'utiliser le spectromètre à haute résolution HR800 de HORIBA Jobin Yvon couplé au microscope à force atomique XE-100 de PSIA. Nous avons décrit les travaux de conception et de réalisation pour du couplage opto-mécanique reliant les deux appareils. Notre configuration en rétrodiffusion oblique

permet de caractériser des échantillons non transparents sans limite de taille, et est potentiellement capable de caractériser tous types d'échantillons. Nous avons également développé un module logiciel supplémentaire permettant de piloter simultanément les deux instruments, dans le but de réaliser des cartographies Raman en champ proche (voir les perspectives). L'appareil a été également complété par l'implémentation d'un module STM, tout en conservant le même couplage Raman. Dernier point important pour la réussite des mesures en champ proche, le chapitre deux a détaillé les procédés de réalisation de pointes AFM et STM, spécialement préparées pour assurer l'exaltation efficace du signal Raman.

Dans le chapitre trois, nous avons présenté les expériences de diffusion Raman en champ proche (TERS) réalisées sur notre appareil.

Nous avons tout d'abord utilisé des pointes AFM recouvertes d'argent ou d'or pour exalter le signal. Les mesures effectuées sur une couche diélectrique CdS et une couche de colorant organique (BCB) présentent un meilleur contraste avec pointe recouverte d'argent plutôt que d'or. En effet, l'excitation des plasmons de surface dans la couche mince d'or est plus faible que celle dans l'argent à notre longueur d'onde de travail (514 nm). Nous avons également vu que l'exaltation du champ est optimale quand la polarisation incidente est parallèle à l'axe de la pointe. Les mesures sur un cristal de silicium ont présenté un bon facteur d'amplification, mais le contraste observé reste plus faible compte tenu d'une plus grande contribution de champ lointain provenant du volume de l'échantillon sondé. Par ailleurs, une pointe STM fabriquée par notre procédure électrochimique a été utilisée pour sonder la couche de BCB déposée sur un substrat d'or. Dans le mode STM, le contraste observé atteint des valeurs allant jusqu'à cent. Un tel contraste est attribué à une très forte exaltation du champ électromagnétique à l'extrémité de la pointe STM, de l'ordre de 10^4 . La différence de performances observée entre les pointes STM et AFM a été commentée en termes de nature des matériaux constitutifs, forme des sondes et modes de régulation.

Malgré un meilleur facteur d'exaltation de champ proche, les pointes STM présentent l'inconvénient de pouvoir fonctionner uniquement sur des échantillons conducteurs. Les échantillons semi-conducteurs à dopage modéré, qui présentent un

grand intérêt dans notre projet, ne peuvent donc être caractérisés qu'avec des pointes AFM. Conscients de cet inconvénient, nous avons développé une procédure de maximisation du contraste sur des échantillons cristallins basée sur la théorie du Raman polarisé. Elle tire profit de la possibilité de compensation de la contribution du champ lointain au signal total, moyennant l'introduction d'un analyseur dans le spectromètre Raman. Nous avons tout d'abord calculé l'intensité du signal Raman champ lointain d'un cristal de silicium en fonction de trois paramètres : la polarisation incidente, la polarisation diffusée et l'azimut de l'échantillon. Expérimentalement, l'utilisation des valeurs « optimales » de ces paramètres nous a permis de minimiser la contribution du champ lointain. Le contraste a été ainsi augmenté, en raison de la différence de polarisations entre le champ proche et le champ lointain. Cette approche permet d'utiliser plus efficacement la technique TERS, notamment lorsque le volume sondé de champ lointain est important.

Enfin, nous avons proposé un modèle phénoménologique de l'interaction de la pointe avec le champ électromagnétique. L'effet de la pointe est décrit par un tenseur 3×3 comprenant trois composantes diagonales, représentant chacune l'influence de la pointe sur le champ électromagnétique dans le référentiel de l'échantillon. Le rapport entre les composantes diagonales du tenseur nous renseigne sur le facteur d'amplification créée par la pointe dans la direction correspondante. Ce rapport a été estimé expérimentalement en variant la polarisation incidente et en décrivant cette variation du signal Raman mesuré à l'aide de notre modèle. Nous avons également utilisé le modèle pour simuler le champ proche créé par une pointe STM sur un silicium (111) dopé et trouvé un très bon accord avec nos données expérimentales. Notre modèle se trouve aussi en bon accord quantitatif avec les résultats obtenus par d'autres groupes.

Dans le chapitre quatre, nous avons étudié la diffusion Raman « champ lointain » sur des échantillons à base de silicium contraints mécaniquement. En effet, grâce à notre configuration oblique, le signal Raman « contient » les réponses de tous les trois modes optiques du silicium tandis que, dans la configuration normale conventionnelle, on ne « voit » qu'un seul mode. Utilisant le fait que la fréquence et l'intensité de chaque mode dépendent directement de la nature et de l'intensité des

contraintes, nous avons proposé une méthodologie de détermination du tenseur des contraintes basée sur des mesures effectuées en fonction de l'azimut de l'échantillon. La méthodologie, transposée à notre montage expérimental en rétrodiffusion oblique, tient compte de l'effet « parasite » de l'ouverture finie de l'objectif. Les vérifications expérimentales ont été effectuées sur une structure multicouche présentant des contraintes planes dues à une différence des distances interatomiques des matériaux constituant les couches. Le tenseur des contraintes a été déterminé avec une très bonne précision.

En résumé, nous avons construit et validé expérimentalement un appareil Raman en champ proche combinant un spectromètre Raman avec un microscope champ proche AFM - STM. Il permet de sonder la surface d'un échantillon et d'exalter localement le champ proche Raman par effet TERS. Nous avons par ailleurs développé une approche basée sur le Raman polarisé, valable pour le champ lointain et le champ proche, et l'avons appliqué sur des échantillons semiconducteurs. Cette approche nous a permis, d'une part, de maximiser le contraste observé, facilitant l'application de la technique TERS, et d'autre part, de caractériser les propriétés polarimétriques des pointes. Enfin, nous avons travaillé sur la caractérisation des contraintes dans les structures semiconductrices et avons proposé une méthodologie de mesure du tenseur des contraintes.

Perspectives

A la fin des travaux dans le cadre de cette thèse, le projet « Raman en champ proche » est non seulement loin d'être épuisé, mais se trouve, au contraire, en pleine phase d'accélération. En effet, nous disposons actuellement des outils techniques et de l'expertise nécessaire pour continuer les sujets de recherche entamés, de même que « s'attaquer » d'autres. En particulier, le groupe est en train de développer les aspects suivants.

A. Cartographie STM - TERS sur des nanotubes de carbone

Les mesures Raman « la pointe en contact », comparées à celles effectuées « la pointe retirée » (en champ lointain), montrent qu'il existe bien un signal champ proche exalté par la pointe (cf. chapitre trois). Le facteur d'exaltation a été déduit à partir du contraste observé sous l'hypothèse de la résolution spatiale nanométrique du champ proche (approximée par la taille de la pointe). Or, cette hypothèse n'a pas été vérifiée expérimentalement dans nos travaux.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre trois, les pointes STM ont montré un contraste important sur des couches de colorant. Ces résultats nous ont incités à effectuer une cartographie en mode STM - TERS sur des nanostructures permettant de mettre en évidence une résolution spatiale à l'échelle du nanomètre. Dans ce but, des nanotubes de carbone multifeuillets (*Multi-Wall Carbon Nanotubes* ou MWCNT) ont été choisis pour deux raisons : premièrement, ils n'ont pratiquement pas été étudiés en champ proche, contrairement aux nanotubes monofeuillets (*Single-Wall Carbon Nanotubes* ou SWCNT) et deuxièmement, l'échantillon doit être obligatoirement conducteur dans le mode STM, ce qui est toujours le cas des MWCNT (contrairement aux SWCNT).

Notons que les premières images TERS sur des MWCNT ont déjà été réalisées avec succès par le groupe et ont donné lieu à la soumission d'une publication (G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, *High resolution probing of multi-wall carbon nanotubes by tip-enhanced Raman spectroscopy in gap mode*, soumise à *Nanoletters*).

B. TERS à pointe STM en mode "shear force"

Nous avons fait, dans le chapitre trois, une comparaison des effets d'exaltation entre pointes AFM et STM. Ces dernières ont montré une exaltation bien supérieure, mais ne peuvent fonctionner que sur des échantillons conducteurs. Pour lever cette grande restriction expérimentale, nous projetons de développer un nouveau mode de fonctionnement du microscope à force atomique, notamment le mode « *shear force* », basé sur la détection et l'asservissement des forces de cisaillement présentes entre la pointe et la surface étudiée. Les pointes STM en fil d'or gravé pourront ainsi être utilisées sur tous types d'échantillons.

C. Spectroscopie Raman polarimétrique

La polarimétrie est une méthode de caractérisation optique qui consiste à caractériser complètement des propriétés de polarisation des matériaux. Ces propriétés sont représentées formellement par une matrice, appelée matrice de Mueller, décrivant la réponse polarimétrique de l'échantillon étudié.

Les modifications d'état de polarisation créées lors de la diffusion Raman, et décrites formellement par les tenseurs Raman, peuvent être représentées par une matrice de Mueller associée. De ce fait, toutes les méthodes et techniques polarimétriques existantes deviennent transposables au phénomène de la diffusion Raman.

Le spectromètre Raman polarimétrique proposé est une version plus complète de celui utilisé pour les mesures « en Raman polarisé » décrites dans les chapitres III et IV. Concrètement, au lieu d'utiliser une lame demi-onde et un analyseur, un PSG (*polarization state generator*) et un PSA (*polarization state analyzer*) à base de cristaux liquides sont implémentés pour générer et, respectivement, analyser les états de polarisation complets de la lumière (incidente et diffusée).

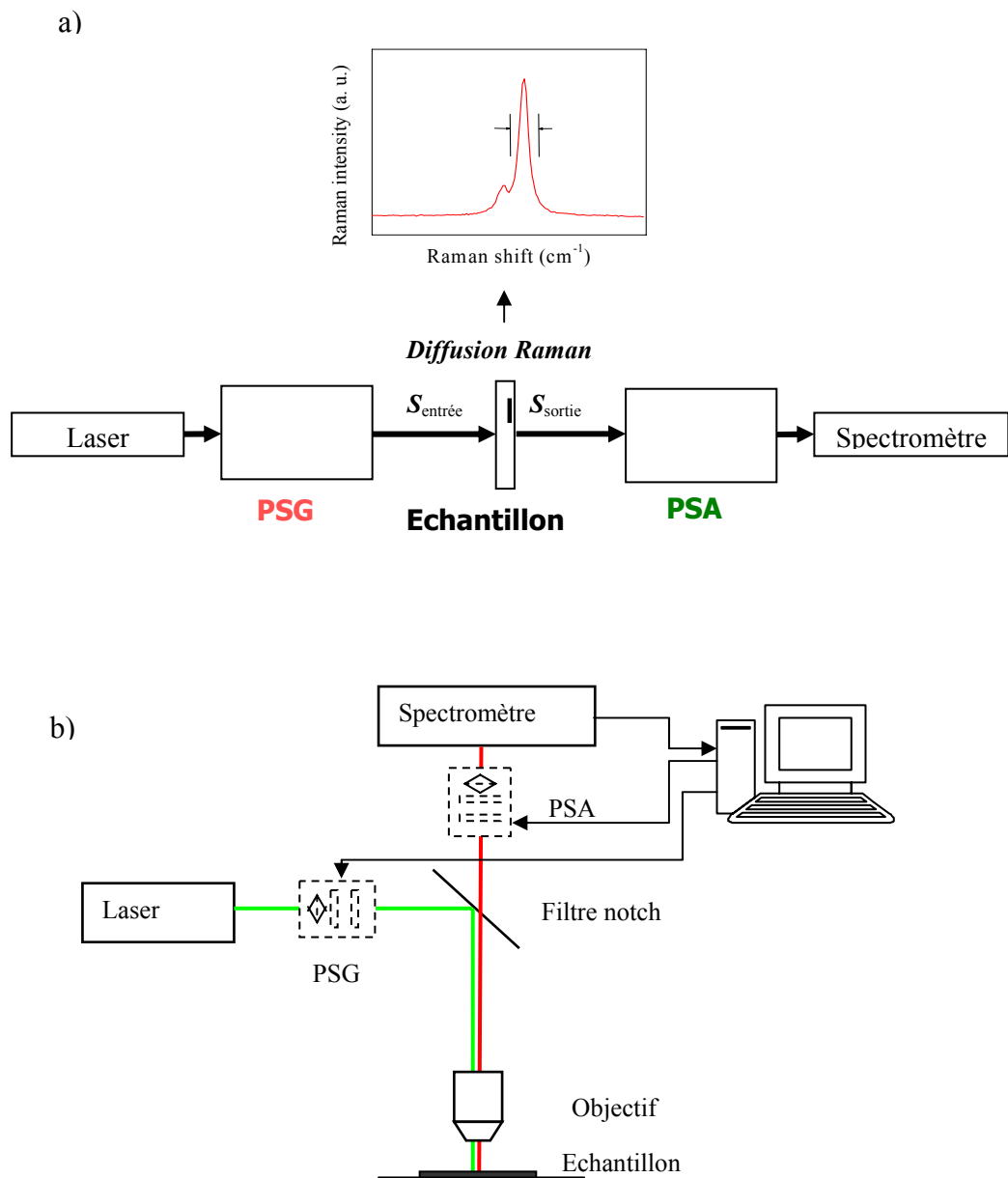


Figure 1: a) Principe du Raman polarimétrique, b) Adaptation instrumentale dans notre spectromètre Raman.

D. Amélioration instrumentale : stabilité, motorisation, logiciel.

En parallèle de ces nouveaux axes de recherche présentés, l'équipe de développement de HORIBA Jobin Yvon continue, conjointement avec le LPICM, à développer et à améliorer les performances de l'appareil :

Le système du couplage optique est actuellement redessiné et reconstruit afin d'améliorer la stabilité des mesures : la taille des pièces optiques est optimisée, le parcours optique - réduit, les déplacements d'alignement fin – motorisés ...

Les rotations de la lame demi-onde et de l'analyseur sont motorisées pour faciliter les mesures en Raman polarisé.

Le logiciel de pilotage est en cours d'amélioration et, en particulier, sa fonction "*mapping*", afin de minimiser le temps de communication entre les deux parties (AFM et Raman) de l'appareil.

En conclusion, la spectroscopie Raman en champ proche à rétrodiffusion oblique n'est qu'à ses débuts. Les travaux - instrumentaux, théoriques et expérimentaux - effectués dans le cadre de cette thèse ont permis, à la fois, de construire un nouvel appareil de caractérisation optique commercialisé par HORIBA Jobin Yvon et de lancer un nouvel axe de recherche au sein du LPICM. De même, ils laissent présager d'ores et déjà de nouveaux résultats excitants dans l'exploration passionnante du « nano-monde ».

Annexes

ANNEXE A : Matrices de transformation

La matrice T^{klm} transforme le référentiel cristallographique du silicium orienté (klm) dans celui de l'échantillon. Les matrices de transformation pour les orientations les plus répandues, (001), (110) et (111), sont

$$T^{001} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad T^{110} = \begin{bmatrix} \sqrt{1/2} & 0 & \sqrt{1/2} \\ -\sqrt{1/2} & 0 & \sqrt{1/2} \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$T^{111} = \begin{bmatrix} \sqrt{1/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{1/3} & \sqrt{2/3} & 0 \\ \sqrt{1/3} & -\sqrt{1/6} & \sqrt{1/2} \end{bmatrix} \quad (A1)$$

(Remarquons que, dans le cas d'une orientation (001), les trois axes du référentiel de l'échantillon coïncident avec ceux du référentiel cristallographique et donc, T^{001} est simplement donnée par la matrice identité 3×3).

Quand l'échantillon est tourné autour de sa normale d'un angle θ , les expressions des trois tenseurs Raman R_k , $k = 1, 2, 3$, se transforment comme

$$R_k^\theta = T_x^T(\theta) R_k T_x(\theta) \quad (A2)$$

où la matrice de rotation $T_x(\theta)$ est donnée par

$$T_x(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (A3)$$

La matrice de transformation $T_y(\varphi)$ qui fait le passage du référentiel de l'échantillon à celui du laboratoire a la forme d'une matrice de rotation autour de l'axe y ,

$$T_y(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (A4)$$

La valeur de l'angle φ dépend du fait si c'est le tenseur Raman R_k ou bien, le tenseur d'amplification de la pointe A , qui est transformé. Dans le dernier cas, il faut poser $\varphi = \varphi_0$, où φ_0 est l'angle d'incidence par rapport à la normale de l'échantillon ($\varphi_0 = 65^\circ$ dans notre expérience), alors que, dans le premier cas, $\varphi = \varphi_1$, où φ_1 est l'angle d'incidence dans le milieu défini par la loi Snell - Descartes

$$n \sin \varphi_1 = n_0 \sin \varphi_0 \quad (\text{A5})$$

où n est l'indice de réfraction du milieu (n vaut 4,22 pour le c-Si à 514 nm ⁴) et n_0 est celui de l'ambient ($n_0 = 1$).

Les quatre matrices de rotation $T_m(\theta_0)$, $m = 1, 2, 3, 4$, utilisées dans la procédure du calcul de la moyenne, sont données par

$$T_{1,2}(\theta_0) = \begin{bmatrix} \cos \theta_0 & 0 & \pm \sin \theta_0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \mp \sin \theta_0 & 0 & \cos \theta_0 \end{bmatrix} \quad T_{3,4}(\theta_0) = \begin{bmatrix} \cos \theta_0 & \pm \sin \theta_0 & 0 \\ \mp \sin \theta_0 & \cos \theta_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A6})$$

Elles représentent des rotations de l'axe de la pointe, initialement supposé normal à la surface, à un (petit) angle $\pm \theta_0$ autour des axes y' et z' respectivement. (cf. Figure 3-18).

La matrice de Fresnel F_{01} est donnée par

$$F_{01} = \begin{bmatrix} t_{01}^p & 0 \\ 0 & t_{01}^s \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A7})$$

où t_{01}^p et t_{01}^s sont les coefficients de transmission de l'ambient (« 0 ») vers le milieu (« 1 ») pour les polarisations p et s , respectivement. (Avec le choix des référentiels de la Fig. 3-18, p est alignée avec l'axe x et s , avec l'axe y du référentiel du laboratoire.) Les coefficients de transmission sont donnés par les relations de Fresnel bien connues

$$t_{01}^p = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_0} \quad \text{et} \quad t_{01}^s = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} \quad (\text{A8})$$

⁴ D. F. Edwards, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik Ed. (Academic Press, Orlando, 1985).

(Nous avons négligé la couche d'oxyde natif d'épaisseur 1 à 2 nm présente à la surface de tous les échantillons à base de Si ; cette approximation génère une erreur inférieure à 0,07% sur les coefficients de transmission à 514 nm.) Notons, en passant, que F_{01} est une matrice rectangulaire 3×2 car les vecteurs à trois composantes des champs électriques incident et diffusé, e_i and e_s , passent dans des vecteurs à deux composantes, v_i et v_s , dans le référentiel du laboratoire (la troisième composante du champ est identiquement nulle dans ce référentiel en raison du caractère traverse du rayonnement).

La matrice F_{10} représente la transmission du milieu (« 1 ») à l'ambient (« 0 ») du champ diffusé ; elle est obtenue en permutant simplement les indices “0” et “1” dans les expressions (A7) et (A8).

La matrice F_{00} est simplement une matrice identité 3×2

$$F_{00} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (A9)$$

Les coefficients de transmission le long de la diagonale principale sont tous deux égaux à un car l'interaction de la pointe – rayonnement se produit dans l'ambient, à la différence de la diffusion Raman.

ANNEXE B : Calcul des paramètres du pic « effectifs »

Si l'on considère le spectre Raman $S(\omega)$ des trois modes du phonon optique, décrit par l'équation 4-5, comme représentant un pic "collectif" unique, la fréquence « effective » ω_{eff} de celui-ci peut être facilement trouvée en annulant la dérivée de $S(\omega)$. Cela résulte dans l'équation non linéaire suivante pour ω_{eff} ,

$$\frac{\partial S(\omega)}{\partial \omega} \equiv -8 \sum_{i=1}^3 \frac{I_i \Gamma^2 (\omega_{eff} - \omega_i)}{[4(\omega_{eff} - \omega_i)^2 + \Gamma^2]^2} = 0 \quad (B1)$$

qui peut être transformée dans la forme plus convenable

$$\omega_{eff} = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{I_i \omega_i}{[4(\omega_{eff} - \omega_i)^2 + \Gamma^2]^2}}{\sum_{i=1}^3 \frac{I_i}{[4(\omega_{eff} - \omega_i)^2 + \Gamma^2]^2}} \quad (B2)$$

à partir de laquelle la fréquence ω_{eff} peut être calculée par itérations. Comme valeur initiale, on peut utiliser l'expression de la moyenne pondérée⁵

$$\omega_{eff}^{(0)} = \frac{\sum_{i=1}^3 I_i \omega_i}{\sum_{i=1}^3 I_i} \quad (B3)$$

En raison de la forme généralement asymétrique du spectre $S(\omega)$ par rapport à ω_{eff} , sa largeur effective Γ_{eff} peut être décomposée en somme, $\Gamma_{eff} = \Gamma_L + \Gamma_R$, où les mi-largeurs “gauche” et “droite”, Γ_L et Γ_R , sont, respectivement, les solutions des deux équations suivantes

$$\sum_{i=1}^3 \frac{I_i \Gamma^2}{4(\omega_{eff} - \omega_i + \Gamma_R)^2 + \Gamma^2} = \frac{1}{2} S(\omega_{eff}) \quad (B4)$$

et

$$\sum_{i=1}^3 \frac{I_i \Gamma^2}{4(\omega_{eff} - \omega_i - \Gamma_L)^2 + \Gamma^2} = \frac{1}{2} S(\omega_{eff}) \quad (B5)$$

Si on pose

$$F(\Gamma_R) \equiv \sum_{i=1}^3 \frac{I_i \Gamma^2}{4(\omega_{eff} - \omega_i + \Gamma_R)^2 + \Gamma^2} - \frac{1}{2} S(\omega_{eff}) \quad (B6)$$

l'équation (B4) peut être résolue itérativement pour Γ_R en appliquant la méthode bien connue de Newton – Raphson⁶

$$\Gamma_R \leftarrow \Gamma_R - F(\Gamma_R)/F'(\Gamma_R) \quad (B7)$$

La dérivée de $F(\Gamma_R)$, $F'(\Gamma_R)$, peut être calculée à partir de

⁵ S. Narayanan, S. R. Kalidindi, and L. S. Schadler, J. Appl. Phys. **82**, 2595 (1997).

S. J. Harris, A. E. O'Neill, W. Yang, P. Gustafson, J. Boileau, W. H. Weber, B. Majumdar, and S. Ghosh, J. Appl. Phys. **96**, 7195 (2004).

⁶ Voir, par exemple, W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Pascal* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989) p. 286.

$$F'(\Gamma_R) \equiv -8 \sum_{i=1}^3 \frac{I_i \Gamma^2 (\omega_{eff} - \omega_i + \Gamma_R)}{[4(\omega_{eff} - \omega_i + \Gamma_R)^2 + \Gamma^2]^2} \quad (B8)$$

Γ_L peut être déterminé de façon identique, mais en partant de l'équation (B5) au lieu de (B4). La valeur de $\Gamma/2$ peut être utilisée comme valeur initiale pour Γ_R et Γ_L .

Il est facile de vérifier que, en absence de déplacement des fréquences, c.-à-d. $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_0$, on obtient $\omega_{eff} = \omega_0$ et $\Gamma_{eff} = \Gamma$, comme attendu. Pour des contraintes axiales allant jusqu'à 2000 MPa, générant des déplacements de fréquences importants (de l'ordre de quelques cm^{-1}), les équations (B2) et (B7) garantissent une précision de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ pour les valeurs de ω_{eff} et Γ_{eff} après trois ou quatre itérations seulement.

Malgré le fait que tous les calculs ont été effectués pour le cas spécial de pics de forme Lorentzienne, il est clair que l'approche numérique décrite ci-dessus peut être, en principe, étendue à n'importe quelle autre forme de raie.

Annexe C : Transformation des vecteurs des champs et modélisation de l'ouverture numérique de l'objectif

Les vecteurs des champ incident et diffusé, \mathbf{e}'_e et \mathbf{e}'_s , figurant dans les équations 4-9 et 4-10 sont donnés par

$$\mathbf{e}'_e = \begin{pmatrix} \sin P \\ \cos P \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{e}'_s = \begin{pmatrix} \sin A \\ \cos A \end{pmatrix} \quad (C1)$$

où P et A sont, respectivement, l'azimut de la lame demi-onde et de l'analyseur par rapport à l'axe y' du référentiel du laboratoire ($x'y'z'$) ; voir la Figure 4-4. (A cause de la nature transverse de la lumière, les vecteurs des champs s'expriment par deux composantes seulement, la troisième étant identiquement nulle ; cette description aboutit à la forme bien connue du vecteur de Jones pour la lumière polarisée.) En particulier, $P = 0^\circ$ ($A = 0^\circ$) correspond à un champ polarisé p alors que $P = 90^\circ$ ($A = 90^\circ$) correspond à une polarisation s .

La matrice de réfraction \mathbf{N} a la forme

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi_n & \sin \varphi_n \\ 0 & -\sin \varphi_n & \cos \varphi_n \end{pmatrix} \quad (\text{C2})$$

Elle transforme la référentiel du laboratoire ($x'y'z'$) dans celui de l'échantillon (xyz), en tenant compte de la réfraction du rayonnement aux interfaces ambient – milieu et milieu – ambient. Le paramètre φ_n est l'angle d'incidence dans le milieu, calculé de la même façon que φ_I (Eq. A5).

L'approche modélisant l'effet de la grande ouverture numérique de l'objectif consiste à moyenner les sollicitations et les réponses sur N points distribués uniformément sur un cercle centré sur l'axe optique de l'objectif et perpendiculaire à celui-ci. La Figure 4-4 représente le cas $N = 4$. Le rayon-vecteur du k -ième point, \mathbf{r}_k^0 , prend l'expression suivante dans le référentiel du laboratoire

$$\mathbf{r}_k^0 = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \chi \\ \sin \alpha \sin \chi \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{C3})$$

où $\chi = 2k\pi/N$, $k = 0, 1, \dots, N-1$, et $\sin \alpha$ est l'ouverture numérique “effective” de la procédure de calcul de moyenne (le paramètre du modèle α correspond donc à au demi-angle “effectif” de l'ouverture). Lorsque \mathbf{r}_k^0 est « incliné » à l'angle d'incidence φ_0 dans la configuration à rétrodiffusion oblique, il prend la forme

$$\mathbf{r}_k \equiv \begin{pmatrix} x_k \\ y_k \\ z_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \chi \\ \sin \alpha \sin \chi \cos \varphi_0 + \cos \alpha \sin \varphi_0 \\ -\sin \alpha \sin \chi \sin \varphi_0 + \cos \alpha \cos \varphi_0 \end{pmatrix} \quad (\text{C4})$$

L'angle d'incidence modifié $\varphi_0^{(k)}$ pour le k -ème point – voir la Figure 4-4 – est donné par

$$\varphi_0^{(k)} = \cos^{-1}(z_k) \quad (\text{C5})$$

C'est également cet angle d'incidence que l'on doit utiliser pour recalculer la matrice de réfraction \mathbf{N} et celles de Fresnel, \mathbf{F}_{10} et \mathbf{F}_{01} , cf. Annexe A, pour chaque point k .

Les corrections azimutales de l'échantillon et de la lame demi-onde (ou l'analyseur), θ_k' et θ_k'' , au k -ième point sont données respectivement par

$$\theta'_k = \cos^{-1} \frac{y_k}{\sqrt{x_k^2 + y_k^2}} \quad (\text{C6})$$

et

$$\theta''_k = \cos^{-1} \frac{\sqrt{(y_k z_k)^2 + (x_k^2 + y_k^2)^2}}{\sqrt{x_k^2 + y_k^2}} \quad (\text{C7})$$

Les corrections θ'_k et θ''_k obtenues par les équations ci-dessus doivent avoir le même signe que celui de la composante x_k . Ces corrections azimutales découlent directement de la géométrie de l'angle d'ouverture fini.

Finalement, les matrices des corrections azimutales, \mathbf{S}_k et \mathbf{C}_k , pour l'échantillon et la lame demi-onde (analyseur) sont données par

$$\mathbf{S}_k = \begin{pmatrix} \cos \theta'_k & \sin \theta'_k & 0 \\ -\sin \theta'_k & \cos \theta'_k & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C8})$$

et

$$\mathbf{C}_k = \begin{pmatrix} \cos \theta''_k & -\sin \theta''_k \\ \sin \theta''_k & \cos \theta''_k \end{pmatrix} \quad (\text{C9})$$

Notons que les deux matrices ci-dessus représentent deux rotations de directions différentes, qui ont lieu dans le référentiel de l'échantillon et celui du laboratoire, respectivement.

Il est facile de vérifier à partir de ces expressions que, dans le cas d'un faisceau collimaté, (c.-à-d, pour $\alpha = 0$), on obtient $\varphi_0^{(k)} = \varphi_0$ et $\theta'_k = \theta''_k = 0$ quelle que soit k , comme attendu. Dans ce dernier cas, les matrices des corrections \mathbf{S}_k et \mathbf{C}_k se réduisent donc à des matrices identité.

Liste des références

-
- ¹ **Smekal, A.** *Naturwissenschaften*. 1923, Vol. 11, 873, pp. 11-873.
- ² **Raman, C. V. et Krishnan, K. S.** *Nature*. 1928, Vol. 121, 501.
- ³ **Long, D. A.** *The Raman Effect*. s.l. : Wiley, 2001
- ⁴ **Synge, E. H.** A suggested model for extending microscopic resolution into the ultramicroscopic region. *Phil. Mag.* 1928, Vol. 6, 356.
- ⁵ **E.A. Ash and G. Nicholls**, *Nature*, 237, 510 (1972).
- ⁶ **D. W., Pohl, W., Denk et M., Lanz.** Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.* :-53. 1984, Vol. 44, 651.
- ⁷ **Lewis A, Isaacson M, Harootunian A.** Development of a 500-Aspatial-resolution light-microscope. *Ultramicroscopy*. 1984, Vol. 13, 227.
- ⁸ **E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner**, *Appl. Phys. Lett.* 1992, Vol. 60, 2484.
- ⁹ **Dunn R. C.** Near-field scanning optical microscopy. *Chem. Rev.* 1999 :2891–927
- ¹⁰ **Paesler M. A., Moyer P. J.** *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation, and Applications*. New York: Wiley Interscience 1996.
- ¹¹ **Fillard J. P.** *Near-Field Optics and Nanoscopy*. Singapore: World Scientific 1996.
- ¹² **Kawata S., Ohtus M., Irie M.** *Nano-Optics*. New York: Springer Verlag 2002.
- ¹³ **Prasad P. N.** *Nanophotonics*. New York: Wiley Interscience 2004.
- ¹⁴ **Courjon D.** *Near Field Microscopy and Near Field Optics*. London: Imperial Coll. Press 2003.
- ¹⁵ **Richards D, Zayats A.** Special issue on nano-optics and near field microscopy. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 2004, Vol. 362, 699.
- ¹⁶ **Rosner BT, van der Weide DW.** 2002. High-frequency near-field microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 73, 2505.
- ¹⁷ **E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis**, *Appl. Phys. Lett.* 1987, Vol. 51, 2088.
- ¹⁸ **D.R. Turner**, U.S. Patent No. 4,469,554 (4 September 1984).
- ¹⁹ **N. Essaidi**, *Appl. Opt* 1998, Vol. 37, 609.

²⁰ **G.A. Valaskovic, M. Holton et G.H. Morrison.** Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical fiber near-field probes. *App. Opt.*, 1995, Vol. 34(7), 1215.

B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. J. Martin, and D. W. Pohl, *Journal of Chemical Physics*, 2000, Vol. 112, 7761.

J. Schreiber, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2002).

²¹ **Ohtsu, M.** Progress of high-resolution photon scanning tunneling microscopy due to a nanometric fiber probe. *IEEE Journal of Lightwave Technology*. 1995, Vol. 13(7), 1200.

²² **D. Mulin, D.Courjon, J.P. Malugani and G. Gauthier-Manuel.** Use of solid electrolytic erosion for generating nano-aperture near-field collectrods. *Appl. Phys. Lett.* 1998, Vol. 71, 3115.

A. Bouhelier, J. Toqunt, H. Tamaru. Electrolytic formation of nanoapertures for scanning near-field optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2001, Vol. 79, 683.

²³ **J. A. Veerman, A. M. Otter, L. Kuipers and N.F. van Hulst.** High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling. . *Appl. Phys. Lett.* 1998, Vol. 72, 3115.

²⁴ **M. Chaigneau, G. Ollivier, T. M. Minea and G. Louarn,** *Rev. Sci. Instrum* 2006, Vol. 77, 103702.

M. Chaigneau, G. Louarn, T. M. Minea, *Appl. Phys. Lett.*, 2008 Vol. 92, 093106.

²⁵ **E. Betzig, P.L. Finn, and J. S. Winer.** *Appl. Phys. Lett.* 1992, Vol. 60, 2484.

²⁶ **R. Toledo-Crow, P. C. Yang, Y. Chen, and M. Vaez-Iravani,** *Applied Physics Letters*, 1992, Vol. 60, 2957.

²⁷ **Moerner, W. E., Plakhotnik, T., Irngartinger, T., Wild, U. P., Pohl, D. W. & Hecht, B.** 1994 Near-field optical spectroscopy of individual molecules in solids. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2764.

²⁸ **Meixner, A. J., Zeisel, D., Bopp, M. A. & Tarrach, G.** 1995 Super resolution imaging and detection of fluorescence from single molecules by scanning near-field optical microscopy. *Opt. Engng* **34**, 2324.

²⁹ **C. L. Jahncke, M. A. Paesler, H. D. Hallen.** *Appl. Phys. Lett.* 1995, Vol. 67, 2483.

³⁰ **Novotny L, Pohl DW.** 1995. Light Propagation in Scanning Near-Field Optical Microscopy. Dordrecht: Kluwer Acad.

³¹ **Y., Inouye et S., Kawata.** Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip. *Opt. Lett.* 1994, Vol. 19, 159.

³² **R., Bachelot, P., Gleyzes et A.C., Boccara.** Near-field optical microscopy by local perturbation of a diffraction spot. *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1994, Vol. 5, 389.

-
- ³³ **F., Zenhausern, M.P., Oboyle et H.K., Wickramasinghe.** Apertureless near-field optical microscope. *Appl. Phys. Lett.* 1994, Vol. 65, 1623.
- ³⁴ **R, Hillenbrand et F., Keilmann.** *Appl. Phys. Lett.* 2002, Vol. 80, 25.
- ³⁵ **Fleischmann, M., Hendra, P. J. et McQuillan, A. J.** *Chem. Phys. Lett.* 1974, Vol. 26, 163.
- ³⁶ **Jeanmaire, D. L. et Van Duyne, R. P. J.** *Electroanal. Chem.* 1977, Vol. 84, 1.
- ³⁷ **Albrecht, M. G. et Creighton, J. A. J.** *Am. Chem. Soc.* 1977, Vol. 99, 5215.
- ³⁸ **Moskovits, M.** *Rev. Mod. Phys.* 1985, Vol. 57, 783.
- ³⁹ **R.K., Chang. et T.E., Furtak.** *Surface Enhanced Raman Spectroscopy.* New York : Plenum Press, 1986.
- ⁴⁰ **Ritchie, R. H.** *Phys. Rev.* 1957, Vol. 106, 874.
- ⁴¹ **Kretschmann, E. et Raether, H.** *Z. Naturf.* 1968, Vol. 23, 2135.
- ⁴² **Otto, A.** *Z. Phys.* 1968, Vol. 216, 398.
- ⁴³ **Raether, H.** *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on grating.* s.l. : Springer, 1988
- ⁴⁴ **R. H. Ritchie,** *Physical Review*, 1957, Vol. 106, 874.
- ⁴⁵ **K. Balaa,** «Capteur à fibre optique basé le principe de résonance de plasmons de surface», Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2007).
- ⁴⁶ **Teng, T. et Stern, E.A.** *Phys. Rev. Lett.* 1967, Vol. 19, 511.
- ⁴⁷ **Garcia-Vidal, F.J. et Pendry, J.B.** *Phys. Rev. Lett.* 1996, Vol. 77, 1163.
- ⁴⁸ **J.P. Kottman, O.J.F. Martin, D.R. Smith and S. Schultz.** *Chem. Phys. Lett.* 2001, Vol. 341, 1.
- ⁴⁹ **J.P. Kottman, O.J.F. Martin, D.R. Smith and S. Schultz,** *Phys. Rev. B* 2001, Vol 341, 1.
- ⁵⁰ **B. Pignataro, A. De Bonis and G. Compagnini.** *J. Chem. Phys.* 2000, Vol. 113, 5947.
- ⁵¹ **A.G. Malshukov,** *Phys. Rep.* 1990, Vol. 194, 343.
- ⁵² **W. Kim, V.P. Safonov, V.M. Shalaev and R.L. Armstrong,** *Phys. Rev. Lett.* 1999, Vol. 82, 4811.
- ⁵³ **E. Poliakov, V.M. Shalaev, V. Shubin and V.A. Markel,** *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 60, 10739.
- ⁵⁴ **N. Felidi, J. Aubard and G. Levi,** *Phys. Stat. Sol. (a)* 1999, Vol. 175, 367.

-
- ⁵⁵ **Kambhampati, A. Campion and P.** *Chemical Society Reviews*. 1998, Vol. 27, 241.
- ⁵⁶ **Markel, V. A., et al.** *Phys. Rev. B*. 1999, Vol. 59, 10903.
- ⁵⁷ **P. Zhang, T.L. Haslett, C. Douketis and M. Moskovits.** *Phys. Rev. B* . 1998, Vol. 57, 15513.
- ⁵⁸ **Bohren C.F. and Huffman D.R.**, Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Wiley, New York, 1998)
- ⁵⁹ **J.R. Lombardi, R.L. Birke, L.A. Sanchez, I. Bernard and S.C. Sun.** *Chem. Phys. Lett.* 1984, Vol. 104, 240-247.
- ⁶⁰ **J. R. Lombardi, R. L. Birke, T. Lu and J. Xu.** *J. Chem. Phys.* 1986, Vol. 84, 4174.
- ⁶¹ **Macomber, T.E. Furtak and S.H.** *Chem. Phys. Lett.* 1983, Vol. 104, 328-332.
- ⁶² **P. Kambhampati, C. M. Child, M. C. Foster, and A. Campion.** *Journal of Chemical Physics*. 1998, Vol. 108, 5013
- ⁶³ **D. Y. Wu, B. Ren, and Z. Q. Tian.** *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*. 2000, Vol. 4, 2
- ⁶⁴ **K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld,** *Chem. Rev.* 1999, Vol. 99, 2957.
- ⁶⁵ **J., Wessel.** Surface-enhanced optical microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*. 1985, Vol. 2, 1538.
- ⁶⁶ **Sanchez EJ, Novotny L, Xie XS.** Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips. *Phys. Rev. Lett.* 1999, Vol. 82, 4014.
- ⁶⁷ **R. M. Stöckle, Y.D.Suh, V. Deckert and R. Zenobi.** *Chem. Phys. Lett.* 2000, Vol. 318, 131.
- ⁶⁸ **N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata.** *Opt. Commun.* 2000, Vol. 183, 333.
- ⁶⁹ **Anderson, M. S.** *Appl. Phys. Lett.* 2000, Vol. 76, 3130.
- ⁷⁰ **Novotny L, Bian RX, Xie XS.** Theory of nanometric optical tweezers. *Phys. Rev. Lett.* 1997, Vol. 79, 645.
- ⁷¹ **Martin OJF, Girard C.** Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. *Appl. Phys. Lett.* 1997, Vol. 70, 705.
- ⁷² **Liang Zhu, Carsten Georgi, Michael Hecker, Jochen Rinderknecht, Andreas Mai, Yvonne Ritz, and Ehrenfried Zschech,** *J. Appl. Phys.* Vol. 101, 104305 (2007).
- ⁷³ **A. Hartschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie and L. Novotny.** *Phys. Rev. Lett.* 2003, Vol. 90, 095503.

-
- ⁷⁴ **R. Matsui, P. Verma, T. Ichimura, Y. Inouye, S. Kawata**, *Appl. Phys. Lett.* 2007, Vol. 90, 061906.
- ⁷⁵ **Shen, W. X. Sun and Z. X.** *J. Opt. Soc. Am. A.* 2003, Vol. 20, 2254.
- ⁷⁶ **W. X. Sun, Z. X. Shen.** *Ultramicroscopy.* 2003, Vol. 94, 237.
- ⁷⁷ **John L. Bohn, D. J. Nesbitt, A. Gallagher.** Field enhancement in apertureless near-field scanning optical microscopy. *J. Opt. Soc. Am. A.* 2001, Vol. 18, 2998.
- ⁷⁸ **Furukawa, Hiromitsu et Kawata, Satoshi.** *Optics Comm.* 1998, Vol. 148, 221.
- ⁷⁹ **Milner, R. G. et Richards, D. , 2002, 66.** *J. Microsc.* 2001, Vol. 202, 66.
- ⁸⁰ **Krug, J. T., Sanchez, E. J. et Xie, S. X.** *J. Chem. Phys.* 2002, Vol. 116, 10895.
- ⁸¹ **A. V. Goncharenko, M. M. Dvoynenko, Hung-Chih Chang, and Juen-Kai Wang.** *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 88, 104101.
- ⁸² **Ryan M. Roth, Nicolae C. Panoiu, Matthew M. Adams, Richard M. Osgood, Catalin C. Neacsu, Markus B. Raschke.** *Optics Express.* 2006, Vol. 14, 2921.
- ⁸³ **P. I. Geshev, S. Klein, T. Witting, K. Dickmann, and M. Hietschold.** *Phys. Rev. B.* 2004, Vol. 70, 075402.
- ⁸⁴ **F. Festy, A. Demming, and D. Richards.** *Ultramicroscopy.* 2004, Vol. 100, 437
- ⁸⁵ **A. L. Demming, F. Festy, and D. Richards.** *J. Chem. Phys.* 2006, Vol. 122, 184716.
- ⁸⁶ **Micic, M., et al.** *J. Phys. Chem. B.* 2003, Vol. 107, 1574.
- ⁸⁷ **Nottingham, I. et Elfick, A.** *J. Phys. Chem. B.* 2005, Vol. 109, 15699.
- ⁸⁸ **Downes, A., Salter, D. et Elfick, A.** *J. Phys. Chem. B.* 2006, Vol. 110, 6692.
- ⁸⁹ **B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster and G. Ertl.** *Phys. Rev. Lett.* 2004, Vol. 92, 096101 .
- ⁹⁰ **N. Hayazawa, A. Tarun, Y. Inouye, S. Kawata** *J. Appl. Phys.* 2002 Vol. 92, 6983.
- ⁹¹ **Shen, W. X. Sun and Z. X.** *Ultramicroscopy* 2004, Vol. 94, 237.
- ⁹² **D. Mehtani, N. Lee, R. D. Hartschuh, A. Kisliuk, M. D. Foster, A. P. Sokolov, J. F. Maguire.** Nano-Raman spectroscopy with side-illumination optics. *Journal of Raman Spectroscopy.* 2005, Vol. 36, 1068.
- ⁹³ **B. Ren, G. Picardi and B. Pettinger.** *Rev. Sci. Instrum.* 2004, Vol. 75, 837.
- ⁹⁴ **Mamermesh M.** *Group Theory and Its Application to Physical Problems* Dover Publications, 1989

-
- ⁹⁵ **E. Anastassakis, Y. S. Raptis, *J. Appl. Phys.* 1985, Vol. 57, 920.**
- ⁹⁶ **G. H. Loechelt, N. G. Cave, J. Menéndez, *J. Appl. Phys.* 1999, Vol. 86, 6164.**
- ⁹⁷ **G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* 1982, Vol. 49, 57.**
- ⁹⁸ **Binnig, G., C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* 1986, Vol. 56, 930.**
- ⁹⁹ **R. Erlandsson, L. Olsson, and P. Martensson, *Phys. Rev. B.* 1996, Vol. 54, 54.**
- ¹⁰⁰ **Franz J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart, *Science* 2000, Vol. 289, 422.**
- ¹⁰¹ **R. E. Geer, N. Meyendorf, G. Y. Baaklini and B. Michel, *Proc. SPIE* 2005, Vol. 5766, 134.**
- ¹⁰² **B-S. Yeo, W. Zhang, C. Vannier and R. Zenobi, *Appl. Spec.* 2006, Vol. 60, 1142.**
- ¹⁰³ **L. Aigouy, A. Lahrech, S. Grésillon, H. Cory, A. C. Boccara, J. C. Rivoal. *Opt. Lett.* 1999, Vol. 24, 187.**
- ¹⁰⁴ **V. Poborchii, T. Tada, and T. Kanayama. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 89, 233505.**
- ¹⁰⁵ **V. Poborchii, T. Tada, and T. Kanayama. *Appl. Phys. Lett.* 2007, Vol. 91, 241902.**
- ¹⁰⁶ **C. Georgi, M. Hecker, and E. Zschech, *Appl. Phys. Lett.* 2007, Vol. 90, 171102.**
- ¹⁰⁷ **P. G. Gucciardi, M. Lopes, R. Déturche, C. Julien, D. Barchiesi and M. Lamy de la Chapelle *Nanotechnology* 2008 Vol. 19 No 21, 215702.**
- ¹⁰⁸ **Picardi, Gennaro. *Thèse de doctorat.* Berlin : s.n., 2003.**
- ¹⁰⁹ **Scalapino, R.W. Rendell and D. J. *Phys. Rev. B.* 1981, Vol. 24, 3276.**
- ¹¹⁰ **J.A. Porto, P. Johansson, S. P. Apell and T. L. Lopez-Rios. *Phys. Rev. B.* 2003, Vol. 67, 085409.**
- ¹¹¹ **K. Meguro, K. Sakamoto, R. Arafune, M. Satoh and S. Ushioda. *Phys. Rev. B.* 2002, Vol. 65, 165405.**
- ¹¹² **Poborchii V, Tada T, Kanayama T. *Japn. J. Appl. Phys.* 2005, Vol. 44, L202.**
- ¹¹³ **C. C. Neacsu, G. A. Steudle and M. B. Raschke *Appl. Phys. B* 2005, Vol. 80, 295.**
- ¹¹⁴ **Creighton, J. A. *Surf. Sci.* 1983, Vol. 124, 209.**
- ¹¹⁵ **Creighton, J. A.. *Surf. Sci.* 1985, Vol. 158, 211.**

-
- ¹¹⁶ **C. Soennichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditzbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z. Chan, J. P. Spatz, M. Moeller.** *Appl. Phys. Lett.* 2000, Vol. 77, 2949.
- ¹¹⁷ **H. Cory, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, A. Lahrech.** *Microwave Opt. Technol. Lett.* 1998, Vol. 18, 120.
- ¹¹⁸ **R. Bachelot, F. H'Dhili, D. Barchiesi, G. Lerondel, R. Fikri, P. Royer, N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lampel, J.-P. Boilot, K. Lahlil.** *J. Appl. Phys.* 2003, Vol. 94, 2060.
- ¹¹⁹ **I. De Wolf, H. E. Maes, and S. K. Jones.** *J. Appl. Phys.* 1996, Vol. 79, 7148.
- ¹²⁰ **Wolf, I. De.** *Semicond. Sci. Technol.* 1996, Vol. 11, 139.
- ¹²¹ **I. De Wolf.** *J. Raman Spectrosc.* 1999, Vol. 30, 877.
- ¹²² **G. H. Loechelt, N. G. Cave, and J. Menéndez.** *J. Appl. Phys.* 1999, Vol. 86, 6164.
- ¹²³ **S. Narayanan, S. R. Kalidindi, and L. S. Schadler.** *J. Appl. Phys.* 1997, Vol. 82, 2595.
- ¹²⁴ **K. F. Dombrowski, I. De Wolf, and B. Dietrich.** *Appl. Phys. Lett.* 1999, Vol. 75, 2450.
- ¹²⁵ **Jain, A. Atkinson and S. C.** *J. Raman Spectrosc.* 1999, Vol. 30, 885.
- ¹²⁶ **E. Bonera, M. Fanciulli, and G. Carnevale.** *J. Appl. Phys.* 2006, Vol. 100, 033516.
- ¹²⁷ **E. Bonera, M. Fanciulli, and D. N. Batchelder.** *J. Appl. Phys.* 2003, Vol. 94, 2729.
- ¹²⁸ **V. Poborchii, T. Tada, and T. Kanayama.** *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 89, 233505.
- ¹²⁹ **S. J. Harris, A. E. O'Neill, W. Yang, P. Gustafson, J. Boileau, W. H. Weber, B. Majumdar, and S. Ghosh.** *J. Appl. Phys.* 2004, Vol. 96, 7195.
- ¹³⁰ **M. Becker, H. Scheel, S. Christiansen, and H. P. Strunk.** *J. Appl. Phys.* 2007, Vol. 101, 063531.
- ¹³¹ **S. Ganesan, A. A. Maradudin, and J. Oitmaa.** *Ann. Phys.* 1970, Vol. 56, 556.
- ¹³² **E. Anastassakis, D. J. Lockwood and J. F. Young.** *Light Scattering in Semiconductor Structures and Superlattices.* New York : Plenum Press, 1991.
- ¹³³ **Anastassakis, E.** *J. Appl. Phys.* 1997, Vol. 82, 1582.
- ¹³⁴ **J. F. Nye,** *Physical Properties of Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1985), p. 131.
- ¹³⁵ **M. Cazayous, J. Groenen, F. Demangeot, R. Sirvin, M. Caumont, T. Remmele, M. Albrecht, S. Christiansen, M. Becker, H. P. Strunk and H. Wawra,** *J. Appl. Phys.* 2002, Vol. 91, 6772.
- ¹³⁶ **H. Chen, Y. K. Li, C. S. Peng, H. F. Liu, Y. L. Liu, Q. Huang, J. M. Zhou and Q-K Xue,** *Phys. Rev. B* 2002, Vol. 65, 233303.

-
- ¹³⁷ **K. Sawano, S. Koh, Y. Shiraki, N. Usami and K. Nakagawa** *Appl. Phys. Lett.* 2003, Vol. 83, 4339.
- ¹³⁸ **S. Nakashima, T. Yamamoto, A. Ogura, K. Uejima, and T. Yamamoto** *Appl. Phys. Lett.* 2004, Vol. 84, 2533.
- ¹³⁹ **A. Tiberj, V. Paillard, C. Aulnette, N. Daval, K. K. Bourdelle, M. Moreau, M. Kennard and I. Cayrefourcq**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2004 Vol. 809, B3.1.1
- ¹⁴⁰ **S. Nakashima, T. Mitani, M. Ninomiya and K. Matsumoto**, *J. Appl. Phys.* 2006, Vol. 99, 053512
- ¹⁴¹ **B. Dietrich, E. Bugiel, J. Klatt, G. Lippert, T. Morgenstern, H. J. Osten, and P. Zaumseil**, *J. Appl. Phys.* 1993, Vol. 74, 3177.
- ¹⁴² **J. Menéndez and M. Cardona**, *Phys. Rev. B* 1984, Vol. 29, 2051.
- ¹⁴³ **M. A. Renucci, J. B. Renucci, and M. Cardona**, in *Proceedings of the Second International Conference on Light Scattering in Solids*, M. Balkanski Ed. (Flammarion, Paris, 1971), p. 326.
- ¹⁴⁴ **J. C. Tsang, P. M. Mooney, F. Dacol, and J. O. Chu**, *J. Appl. Phys.* 1994, Vol. 75, 8098.